

PREPARAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO ENTRE ÓXIDO DE GRAFENO E AZUL DA PRÚSSIA E APLICAÇÃO NA DETECÇÃO DE GLICEROL

Pedro Henrique Trindade Soares

Pedro Henrique Trindade Soares

**SÍNTESE DO NANOCOMPÓSITO ÓXIDO DE GRAFENO E AZUL DA
PRÚSSIA E APLICAÇÃO NA DETECÇÃO DE GLICEROL**

Monografia apresentada ao curso de
graduação em Bacharelado em Química
Industrial da Universidade Federal de
Uberlândia como requisito para a obtenção
de créditos na disciplina Trabalho de
Conclusão de Curso (GQB056).

Orientador: Prof. Dr. Edson Nossol

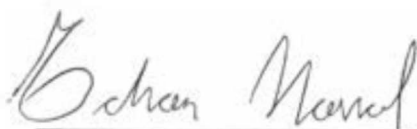
Universidade Federal de Uberlândia

Uberlândia

2019

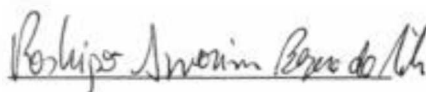
Pedro Henrique Trindade Soares

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Edson Nossol (orientador)

Universidade federal de Uberlândia



Prof. Dr. Rodrigo Amorim Bezerra da Silva

Universidade federal de Uberlândia



Prof. Dr. Antônio Otávio de Toledo Patrocínio

Universidade federal de Uberlândia

Uberlândia 28 de junho de 2019

“O pássaro de Hermes, devora suas próprias asas, para assim se domar”

George Ripley

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Maria da Penha Trindade, que sempre me apoiou durante toda a vida;

Ao meus irmãos Carla Maria Trindade Soares e João Gabriel Trindade;

Ao meu orientador professor Edson Nossol por me aceitar e orientar, além da paciência nos momentos de ensino;

Aos meus colegas de trabalho do GQMIN e ao aluno do NUPE Luiz André Juvêncio Silva que me ajudaram em todos os momentos;

A 8ª turma de Química Industrial por terem sempre me ajudado durante a graduação;

A Químej por terem me acolhido e me dado a oportunidade de trabalhar com eles;

A amigos Reinam Silva e Lineker Mendes por terem sempre me dado apoio;

A Deus por sempre ter me dado forças para vencer qualquer desafio.

Aos meus professores Sebastiana Jeanete de Souza Soares, João Martins Gomes e Everton Soares Pereira por sempre terem me dado apoio e inspiração para minha formação como químico.

RESUMO

Neste trabalho foram obtidos filmes finos de um nanocompósito entre óxido de grafeno (OG) e azul da Prússia (AP), utilizando o método interfacial, com posterior caracterização e avaliação de seu desempenho frente a detecção de glicerol. A síntese foi realizada a partir do método interfacial utilizou os precursores do AP em fase aquosa e uma dispersão do material de carbono em solvente orgânico. Os filmes nanocompósitos foram caracterizados através de diferentes técnicas, como espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios X por energia dispersiva, espectroscopia de infravermelho e espectroscopia UV-Vis. Todos os métodos de caracterização que o material de interesse foi obtido, bem como uma forte interação entre os componentes individuais. A presença do material carbonáceo proporcionou uma menor aglomeração das nanopartículas de AP, bem como a formação de uma grande quantidade do azul da Prússia na interface água/tolueno. Também foi realizado o estudo eletroquímico do compósito OG/AP por voltametria cíclica, no qual mostram uma excelente estabilidade em pH= 4 e pH= 7. Foi utilizada a voltametria de onda quadrada para a determinação de glicerol usando os filmes como eletrodo de trabalho, obtendo bons parâmetros analíticos, como uma boa linearidade ($R > 0,99$), uma faixa linear de 60 a 140 $\mu\text{mol L}^{-1}$, uma sensibilidade de 0,3051 A L μmol^{-1} e um limite de detecção de 19 $\mu\text{mol L}^{-1}$, resultados estes que se mostram promissores para aplicação deste material como sensor de glicerol.

Palavras-chave: Nanoestrutura de carbono; hexacianoferratos; método interfacial; sensor

ABSTRACT

In this work, thin films of a nanocomposite between graphene oxide (GO) and Prussian blue (PB) were synthesized using the interfacial method, with subsequent characterization and evaluation of its performance for the detection of glycerol. The synthesis was carried out through the interfacial method using the AP precursors in the aqueous phase and a dispersion of the carbon material in organic solvent. The nanocomposite films were characterized by different techniques, such as Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, dispersive energy X-ray spectroscopy, infrared spectroscopy and UV-Vis spectroscopy. All the characterization methods proved the success in the synthesis of the materials of interest, as well as a strong interaction between the individual components. The presence of the carbonaceous material provided less agglomeration of the PB nanoparticles, as well as the formation of a large amount of Prussian blue at the water/toluene interface. Moreover, the electrochemical study of the films by cyclic voltammetry was carried out, which show an excellent stability. Square-wave voltammetry was used for the determination of glycerol using the films as the working electrode, obtaining good analytical parameters, such as linearity ($R > 0.99$), linear range from 60 to 140 $\mu\text{mol L}^{-1}$, a sensitivity of 0.3051 A L mol⁻¹ and a limit of detection of 19 $\mu\text{mol L}^{-1}$, results that are promising in comparison to other studies in the literature for the application of the material as glycerol sensor.

Keywords: Carbon nanostructure; hexacyanoferrates; interfacial method; sensor.

Lista de abreviaturas e símbolos

- AP: Azul da Prússia
- AmP: Amarelo da Prússia
- BP: Branco da Prússia
- VB: Verde de Berlim
- OG: Óxido de grafeno
- oGr: Óxido de grafite
- Gli: Glicerol
- Tc: Temperatura de Curie
- UV-VIS: Ultra-violeta e visível
- DRX: Difractometria de raios X
- IV: Infravermelho
- MEV: Microscopia eletrônica de Varredura
- VC: Voltametria cíclica
- TGA: Análise termogravimétrica (*do inglês thermogravimetric analysis*)
- Gly: Glycerol
- PB: Prussian Blue
- GO: Graphene oxide

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura do grafeno (a) – única camada; grafite (b) – múltiplas camadas de grafeno; nanotubos (c) – folhas de grafeno enroladas; e, fulerenos (C ₆₀) (d) – folhas de grafeno enroladas de forma esférica.	14
Figura 2: Esquema da síntese do óxido de grafeno reduzido. ⁷	14
Figura 3: Estrutura do óxido de grafeno. ¹⁵	15
Figura 4: Representação da estrutura cúbica de face centrada real do azul da Prússia. ²⁹	16
Figura 5: Unidades Fe ^{III} –NC–Fe ^{II} –CN–Fe ^{III} no azul da Prússia ilustrando a interação entre os centros paramagnéticos de Fe ^{III} . ³⁴	17
Figura 6: Glicerol e suas diferentes aplicações na indústria.	20
Figura 7: Esquema da dispersão do óxido de grafite e conversão para óxido de grafeno.	22
Figura 8: Esquema da síntese do compósito GO/AP através do método interfacial.	22
Figura 9: Espectros Raman para os filmes de azul da Prússia (a), OG (b) e do nanocompósito OG/AP (c).	26
Figura 10. Imagens de MEV dos filmes de OG (a), azul da Prússia (b) e do nanocompósito OG/AP (c e d).....	27
Figura 11: Difractogramas obtidos para as amostras do, do azul da Prússia (a), do óxido de grafite (b) e nanocompósito OG/AP (c).....	28
Figura 12: Espectros de infravermelho obtidos para as amostras do azul da Prússia (a), do óxido de grafeno (b) e nanocompósito OG/AP (c).....	29
Figura 13: Curvas da análise termogravimétrica (TGA) do GO/AP.....	30
Figura 14: Espectros UV-VIS do óxido de grafeno (a), azul da Prússia (b) e do nanocompósito OG/AP (c).	31
Figura 15: Voltametria cíclica em meio de KCl 0,1 mol L ⁻¹ em diferentes valores de pH: (a) pH 4; (c) pH 7 e (e) pH 8 e relação do decréscimo na corrente de pico anódica x número de ciclos nos respectivos valores de pH: 4 (b), 7 (d) e 8 (f).....	32

Figura 16: Voltamogramas cíclicos em eletrólito de KCl 0,1 mol L ⁻¹ em pH= 4 (a), relação $I_p \times v^{1/2}$ (b), e a relação entre $\text{Log } I_p \times v^{1/2}$ (c), para o nanocompósito OG/AP em diferentes velocidades de varredura (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mV s ⁻¹). .	33
Figura 17: Gráficos referentes a detecção do glicerol em pH = 4: (a) adições sucessivas do analito, (b) respectiva curva analítica obtida e (c) teste de recuperação.	35
Figura 18: Gráficos referentes a detecção do glicerol em pH = 7: (a) adições sucessivas do analito, (b) respectiva curva analítica obtida e (c) teste de recuperação.	36
Figura 19: Gráficos referentes a detecção do glicerol em pH = 8: (a) adições sucessivas do analito, (b) respectiva curva analítica obtida e (c) teste de recuperação.	37
Figura 20: Perfis voltamétricos de recuperação após a lavagem (a) após a cronoamperometria com a aplicação de 0,6 V (b).....	38
Figura 21: A) perfis voltamétricos em diferentes velocidades a 1 mmol L ⁻¹ de glicerol B) curva I_p com $v^{1/2}$ em 1 mM de glicerol, C) perfis voltamétricos em diferentes velocidades a 5 mM de glicerol e D) curva I_p com $v^{1/2}$ a 5 mmol L ⁻¹ de glicerol.....	38
Figura 22: Gráficos referentes processo de otimização da voltametria de onda quadrada: a) amplitude; b) incremento de potencial c) frequência.	40
Figura 23: (a) Voltamogramas de onda quadrada para as concentrações de 60 a 140 μmol L ⁻¹ (b) Curva analítica obtida através dos dados obtidos em (a).	41

Lista de Equações

Equação 1: Reação de conversão do azul da Prússia para branco da Prússia.....	15
Equação 2: Reação de conversão do azul da Prússia para verde de Berlin.....	15
Equação 3: Reação de conversão do azul da Prússia para amarelo da Prússia.....	15
Equação 4: Energia interfacial no metodo de sintese interfacial.....	18
Equação 5: Degradação do azul da prussia em meio basico.....	30
Equação 6: Degradação do azul da prussia em meio ácido.....	30
Equação 7: Limite de detecção.....	38
Equação 8: Limite de quantificação.....	38

Sumário

1. Introdução.....	13
1.1 Óxido de grafeno.....	13
1.2 Azul da Prússia.....	15
1.3 Compósitos óxido de grafeno/azul da Prússia.....	18
1.4 Método interfacial.....	19
1.5 Glicerol.....	19
2. OBJETIVOS.....	21
3. METODOLOGIA.....	21
3.1- Síntese do filme de óxido de grafeno/azul da Prússia.....	21
3.2- Caracterizações.....	23
4. Resultados e discussão.....	25
4.1 Espectroscopia Raman.....	25
4.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	26
4.3 Difração de raios X.....	27
4.4 Espectroscopia infravermelho.....	28
4.5 Análise termogravimétrica.....	29
4.6 Espectroscopia UV-VIS.....	30
4.7 Voltametria cíclica.....	31
4.8 Comportamento do nanocompósito OG/AP em função da velocidade de varredura.....	33
4.9 Detecção de glicerol.....	34
5. CONCLUSÕES.....	41
6. REFERENCIAS BIBIOGRÁFICAS.....	41

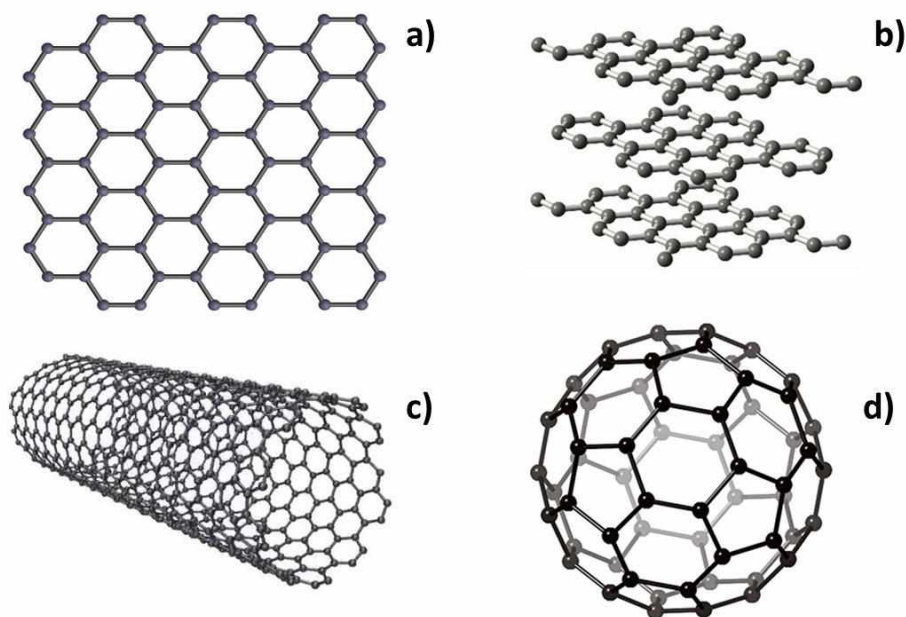
1. Introdução

1.1 Óxido de grafeno

O carbono é considerado um dos elementos químicos mais importantes da tabela periódica devido a sua versatilidade. Tal elemento se apresenta em diversas formas alotrópicas em razão da facilidade com que o carbono tem de formar hibridizações sp , sp^2 e sp^3 . Essas variações na hibridização proporcionam a existência de um vasto número de nanoestruturas que se diferem entre si em termos de conectividade e organização tridimensional. Devido a essa possibilidade de variação nas estruturas, afetam as propriedades do carbono, juntamente com as propriedades inerentes de materiais nanométricos, há o favorecimento da formação de inúmeras estruturas que vem se apresentando como importantes ferramentas de evolução na área tecnológica e científica, como o grafeno, o qual foi isolado e identificado em 2004 por Andre Geim e Konstantin Novoselov (prêmio Nobel da Física em 2010); os nanotubos de carbono, observados primeiramente em 1991 por Sumio Iijima; e os fullerenos, descobertos em 1985 por Robert F. Curl Jr., Sir Harold Kroto e Richard E. Smalley (prêmios Nobel em Química em 1996). As estruturas citadas estão mostradas na Figura 1.¹

O grafeno é um material com características únicas. Tem uma grande área superficial específica teórica ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), alta mobilidade eletrônica intrínseca ($200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), alto módulo de Young ($1,0 \text{ TPa}$) e alta condutividade térmica ($5000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), sua transmitância ($97,7\%$ para uma monocamada a 550 nm) e uma excelente condutividade elétrica de ordem ($\sigma = 64 \text{ mS cm}^{-1}$).² Devido a essas propriedades diferenciadas, esse material tem chamado a atenção para diversas aplicações, como em dispositivos eletrônicos, armazenamento e conversão de energia, supercapacitores, baterias, células de combustível e células solares.³ O grafeno é um material que possui uma estrutura bidimensional (2D) com espessura monoatômica, onde os átomos de carbono possuem hibridização sp^2 ligados entre si de maneira hexagonal, onde cada vértice é ocupado por átomos de carbono, formando uma estrutura similar à de uma colmeia, seus materiais derivados como o óxido de grafeno possui uma organização similar, mas com os átomos de carbono hibridizados em sp^3 .^{4, 5}

Figura 1: Estrutura do grafeno (a) – única camada; grafite (b) – múltiplas camadas de grafeno; nanotubos (c) – folhas de grafeno enroladas; e, fulerenos (C_{60}) (d) – folhas de grafeno enroladas de forma esférica.



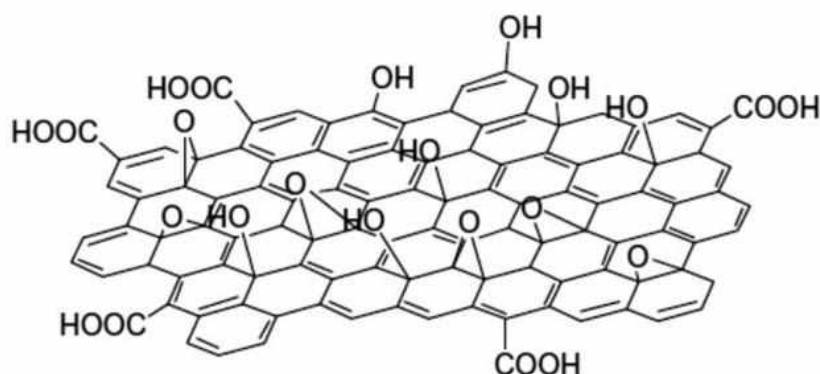
O procedimento mais utilizado para produzir o óxido de grafeno reduzido é a partir do método de Hummers, onde se oxida o grafite a óxido de grafite, com posterior esfoliação mecânica para obtenção do óxido de grafeno (OG). Esse material pode passar por um processo de redução (química, eletroquímica ou térmica), para obtenção do óxido de grafeno reduzido,⁶ que por sua vez é um dos materiais mais semelhantes ao grafeno produzidos em uma escala significativa. O óxido de grafeno reduzido se diferencia do grafeno devido a presença de defeitos e de grupos funcionais remanescentes do processo de redução do óxido de grafeno.

Figura 2: Esquema da síntese do óxido de grafeno reduzido.⁷



O OG possui uma elevada área superficial, e uma estrutura planar que, devido a presença dos grupos funcionais, pode-se imobilizar fortemente nanopartículas metálicas.⁸ A combinação entre materiais derivados do grafeno com nanopartículas propicia uma gama de aplicações, como em catalisadores,⁹ supercapacitores,¹⁰ sensores,¹¹ dispositivos para armazenamento de hidrogênio,¹² e eletrodos transparentes em dispositivos eletrônicos.^{13, 14}

Figura 3: Estrutura do óxido de grafeno.¹⁵



1.2 Azul da Prússia

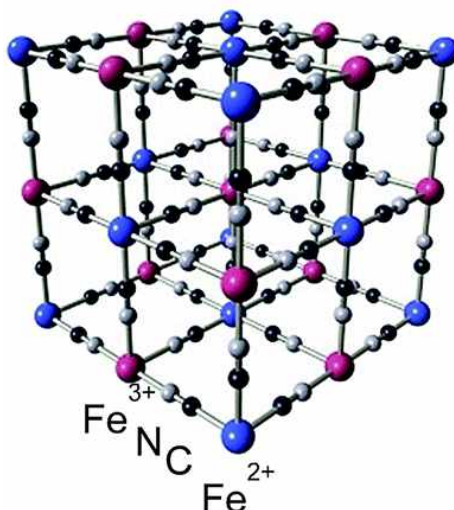
Em 1704, na Alemanha, Diesbasch, tentava criar um pigmento vermelho para ser utilizado como corante, mas devido a uma contaminação em um dos reagentes percussores formou-se um pigmento azul, no qual foi chamado de Azul da Prússia conhecido como um dos primeiros compostos de coordenação a ser sintetizado.¹⁶

Em 1978 foi publicado o primeiro artigo sobre a formação de filmes finos de AP sobre substrato condutor, além das primeiras evidências dos processos redox associados.¹⁷ Desde então, suas propriedades eletroquímicas vem sendo muito estudadas e consequentemente houve o desenvolvimento de vários dispositivos a base de azul da Prússia, com aplicações em diferentes áreas, como dispositivos eletrocromicos,^{18, 19} saúde,²⁰ bateria microbial,²¹ bateria de íons sódio e potássio,²² sensores,^{23, 24} pele eletrônica,²⁵ biosensores²⁶ e baterias auto carregáveis.²⁷

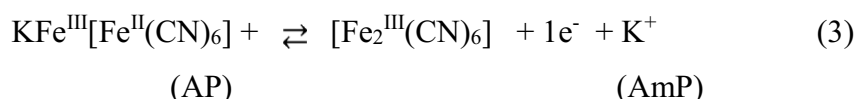
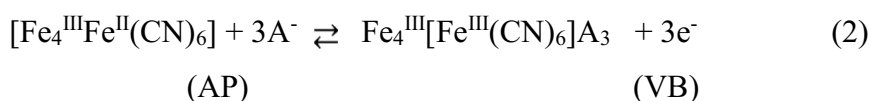
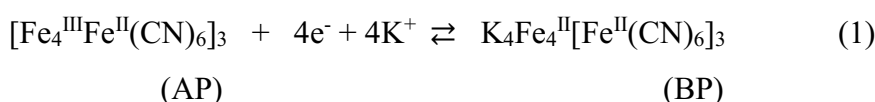
O azul da Prússia apresenta dois tipos de estrutura: o azul da Prússia solúvel - $\text{KFe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ e o azul da Prússia insolúvel - $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$, porém os termos “solúvel” e “insolúvel” não se referem a sua solubilidade, mais a capacidade de formar dispersão estável em meio aquoso,²⁸ já que ambas as estruturas são insolúveis em água ($K_{ps} \approx 10^{-40}$), tendo como diferença e a presença ou não dos íons potássios dentro da

estrutura. A estrutura cristalina ideal do AP é formada por íons férricos $[\text{Fe}^{\text{III}}]$ com spin alto e $S = 5/2$, que se encontram coordenados ao nitrogênio e íons ferrosos $[\text{Fe}^{\text{II}}]$ com spin baixo e $S = 0$, que se encontram coordenados ao carbono, esses íons alternam-se nos sítios de um retículo cúbico de face centrada com coordenação octaédrica, de acordo com a Figura 4.

Figura 4: Representação da estrutura cúbica de face centrada real do azul da Prússia.²⁹



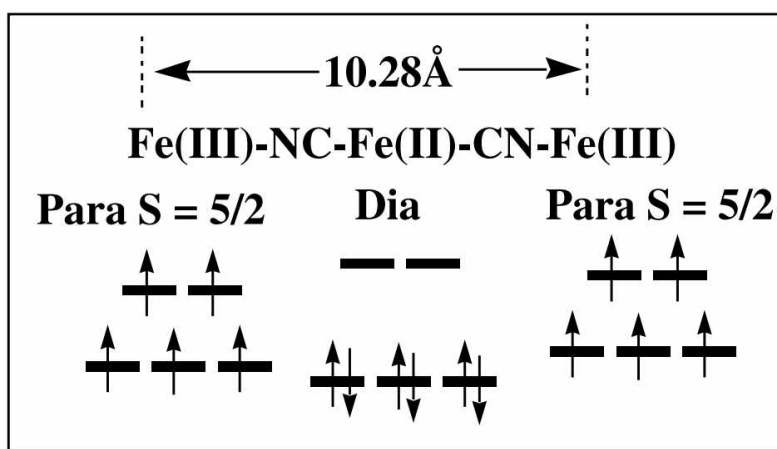
O processo redox na presença de um eletrólito de potássio, assumindo a fórmula do AP como $[\text{Fe}_4^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ (azul da Prússia insolúvel), pode ser representado pelas equações (1), (2) e (3). No processo de redução do AP é formado um filme incolor denominado de branco da Prússia (BP), e, no processo de oxidação, um filme verde claro chamado de verde de Berlin (VB).³⁰



O azul da Prússia é um composto de valência mista que possui dois grupos de pares redox, e propriedades semicondutoras (devido à significativa deslocalização eletrônica entre os íons metálicos na estrutura). A presença de vacâncias intersticiais com diâmetro aproximado de 3,2 Å (conferindo um caráter zeolítico e seletivo para cátions de raio reduzido),³¹ e apresenta ordem ferromagnética à longa distância em $T_c = 5,6 \text{ K}$ nas

ligações $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-N}$, na qual as interações magnéticas ocorrem entre os átomos de Fe^{III} através das ligações $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$ com comprimento de 10 Å, valor esse correspondente à constante de cela desse material.³² Apesar do AP apresentar um caráter multifuncional, esse composto possui limitações quanto a sua aplicação, resultante da baixa estabilidade deste hexacianoferrato em meios neutro e básico.³³ Devido a esse fato, a preparação de nanocompósitos surge como uma alternativa para suplantação dessas limitações.

Figura 5: Unidades $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$ no azul da Prússia ilustrando a interação entre os centros paramagnéticos de Fe^{III} .³⁴



O azul da Prússia, o branco da Prússia e o verde de Berlin, apresentam cores e intensidades de absorção diferentes. Este fenômeno pode ser explicado levando em consideração as possíveis transições eletrônicas entre as espécies metálicas de Fe^{II} e Fe^{III} , transições estas envolvendo todos os centros metálicos, bem como os seus ligantes conectados em pontes aos tais centros. As transições eletrônicas do tipo metal-ligante-metal são conhecidas como transições de intervalência.³⁵ O AP é um típico representante da classe II de complexos de valência mista, aonde há um acoplamento eletrônico fraco, que perturba as características originais dos centros redox. O sistema de valência mista normalmente passa a apresentar novas propriedades não associadas às espécies de partida isoladamente.³⁶⁻³⁸ O processo de transferência de carga no AP é responsável pela intensa absorção óptica desse material. Nesse processo a carga é transferida do Fe^{II} para o Fe^{III} em sua estrutura, além de uma cadeia de orbitais equivalentes, tanto ocupados quanto desocupados contribuindo para este fenômeno.³⁹

1.3 Compósitos óxido de grafeno/azul da Prússia

Os nanocompósitos são materiais nos quais pelo menos um de seus componentes apresentam dimensões nanométricas e que possuem propriedades diferentes dos componentes originais. O interesse pelos nanocompósitos tem crescido acentuadamente, uma vez que estes materiais tendem a apresentar melhores propriedades quando comparados com os compósitos convencionais, devido ao efeito sinérgico proveniente da interação desses dois materiais na interface entre matriz/reforço tendem a ser mais efetiva em escala nanométrica e isto faz com que haja uma mudança nas propriedades do material e quanto à possibilidade de controlar local de crescimento de um material de interesse sobre uma matriz. Os nanocompósitos podem ser classificados de acordo com a sua matriz, sendo nanocompósitos de matriz metálica, nanocompósitos de matriz cerâmica e nanocompósitos de matriz polimérica.^{40, 41}

O azul da Prússia é um material muito utilizado para síntese de nanocompósitos com materiais de carbono, principalmente os derivados do grafeno. A melhoria significativa no desempenho eletroquímico do AP quando da preparação de nanocompósitos com materiais carbonáceos podem ser atribuídos a um efeito sinérgico entre o azul da Prússia e as folhas dos materiais de carbono. Outro efeito observado é o aumento da área superficial dos filmes nanocompósitos, acarretando em uma melhora na sensibilidade quando da aplicação em sensores.⁴²

A obtenção de nanocompósito entre AP e materiais derivados do grafeno vem propiciando a observação de propriedades diferenciadas nesses materiais, como efeitos eletrocatalíticos acentuados,⁴³ e aumento da estabilidade do nanocompósito quando comparado ao filme de azul da Prússia.⁴⁴

A síntese de nanocompósitos acaba gerando diferentes tipos de materiais, que por sua vez podem ser utilizados em diferentes aplicações solucionando problemas em diferentes áreas. Como exemplo, devido a necessidade de degradar de corantes por processos de oxidação avançados, umas das formas de utilizar este processo é pelo processo de fotocatalise heterogênea mediados por óxido de titânio. Por isso a imobilização deste material através da preparação de um nanocompósito pode ser importante para facilitar o reuso e separação dos catalizadores, assim tornando o método mais fácil de ser aplicado.⁴⁵⁻⁴⁷ Também pode-se construir eletrodos a base de um nanocompósito entre nanotubo de carbono e óxido de grafeno reduzido que por sua vez,

gera uma transferência eletrônica mais rápidas e por sua vez aumentando a performance para a aplicação dessas espécies na eletroanalítica.⁴⁸

1.4 Método interfacial

O método interfacial para a síntese dos filmes nanocompósitos de OG/AP. Esse procedimento consiste em dispersar um ou mais materiais diferentes em duas fases distintas, as quais, sobre agitação, vão se misturando.⁴⁹ Quando a agitação é cessada, com as partículas formadas tendendo a ir para a interface para minimizar a energia do sistema, formando um filme automontável, sendo que fator determinante para que isso ocorra é que energia seja maior que a presente no meio onde a partícula está dispersa, como é mostrado na equação abaixo.

$$Y_i = Y_{w/o} - \pi \quad (4)$$

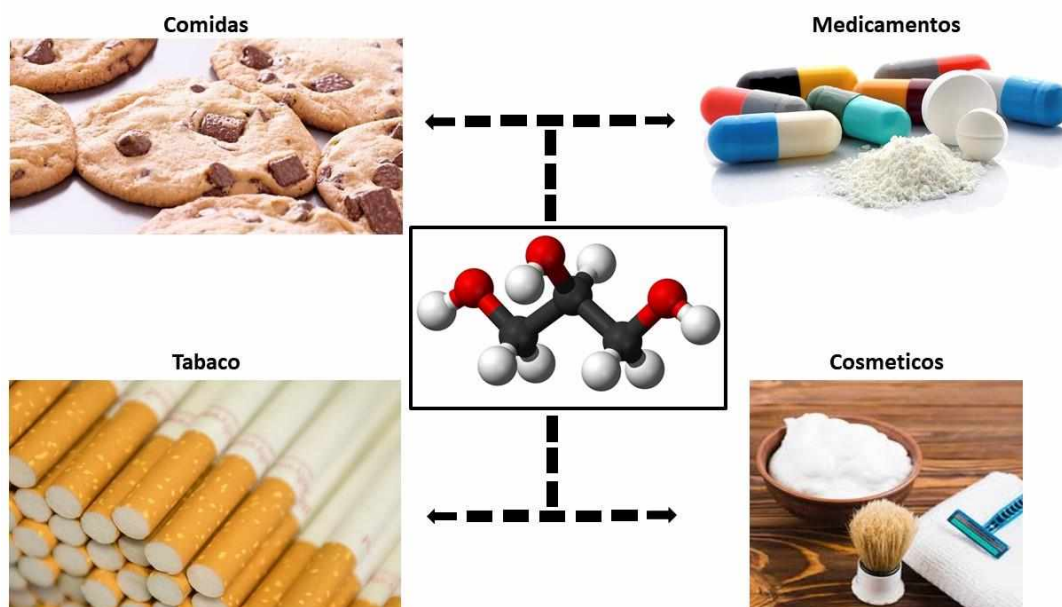
No qual, Y_i é a tensão superficial total na interface $Y_{w/o}$ é a tensão interfacial do sistema óleo / água obtido pela equação de Laplace e π é a pressão de espalhamento na monocamada de espécies adsorvidas. Interfaces do tipo líquido/líquido, foram usadas anteriormente como uma plataforma para automontagem de diferentes tipos de nanocompósitos,⁵⁰ como filmes finos de nanopartículas de politiofeno e ouro para a construção de dispositivos com flexibilidade, leveza, estabilidade química e custo relativamente baixo. Substratos condutores, transparentes e flexíveis obtidos de filmes finos de nanotubos de carbono de parede dupla e filmes finos e transparentes de nanopartículas de grafeno e nanopartículas de prata obtidos utilizados como substratos SERS. A automontagem interfacial é impulsionada principalmente pela necessidade de minimizar a energia nas interfaces óleo/água, e depende da morfologia do material a ser disperso ou sintetizado. Cálculos teóricos mostram que para estruturas nas formas de esfera, haste e plano minimizam a energia interfacial de diferentes formas e sugeriram que a minimização a energia livre está na ordem: $\Delta G_{\text{plano}} > \Delta G_{\text{haste}} > \Delta G_{\text{esfera}}$. Sendo assim as nano-folhas de OG são, assim, energeticamente favorecidas para serem conduzidas da solução para a interface O/W, onde eles ocorre a automontagem em nanoestruturas complexas, como nano filmes.^{51 52}

1.5 Glicerol

O glicerol ou propanotriol é um composto orgânico pertencente a função orgânica, álcool. Esta molécula está presente em todos os organismos de origem animal e vegetal em sua forma combinada aos ácidos graxos. O glicerol é produzido principalmente a

partir da indústria do sabão ou como subproduto da transesterificação de ésteres na fabricação do biodiesel. Existem diversas aplicações para o glicerol, principalmente como umectante e emulsificante, sendo utilizado tanto na indústria alimentícia como a de medicamentos (Figura 6)

Figura 6: Glicerol e suas diferentes aplicações na indústria.



O glicerol pode ser obtido através de diferentes processos como (1) produção do ácido graxo, (2) fermentação microbiana, (3) fabricação de sabão, (4) produção de biodiesel, (5) síntese do óxido de propileno, (6) fermentação de açúcares (glucose e frutose) e conversão industrial de lignocelulose em etanol. Entre os principais produtos derivados do glicerol está a acroleína (2-propenal), a qual pode ser utilizada como microbicida e na síntese do ácido acrílico e produtos hidroclorados de glicerol. Hidrogênio (possui auto valor agregado e é produzido a partir de catalizadores metálicos) e o 1,3-propanodiol pode ser aplicado na produção de polímeros, alimentos, medicamentos, cosméticos e lubrificantes.⁵³

A determinação do glicerol constitui um importante teste em diferentes campos, como diagnóstico clínico e farmacêutica e na indústria de alimentos.⁵⁴ Portanto, um método rápido e ao mesmo tempo econômico para a detecção do glicerol é extremamente importante. Vários sensores enzimáticos, principalmente os baseados em enzimas desidrogenase, foram desenvolvidos para a detecção do glicerol.^{55, 56} Porém estes sensores possuem certas limitações relacionadas com o pH e temperatura, limitando a sua utilização.⁵⁷ Também existem sensores não enzimáticos para o glicerol, que possuem

funcionamentos diversos, como por exemplo sensores a base de ácido sórbico, que além de ser degradado pelo glicerol, também produz um pigmento que deixa a solução mais escura, assim podendo monitorar esta degradação pelo espectro UV-VIS.⁵⁸ Outro exemplo de sensor não enzimático para a detecção de glicerol e através da oxidação da função álcool presente no glicerol, como os eletrodos de óxido de cobre fazem, convertendo a função álcool em ácido carboxílico,⁵⁹ mas também há métodos cromatográficos capazes de detectar o glicerol.⁶⁰

2. OBJETIVOS

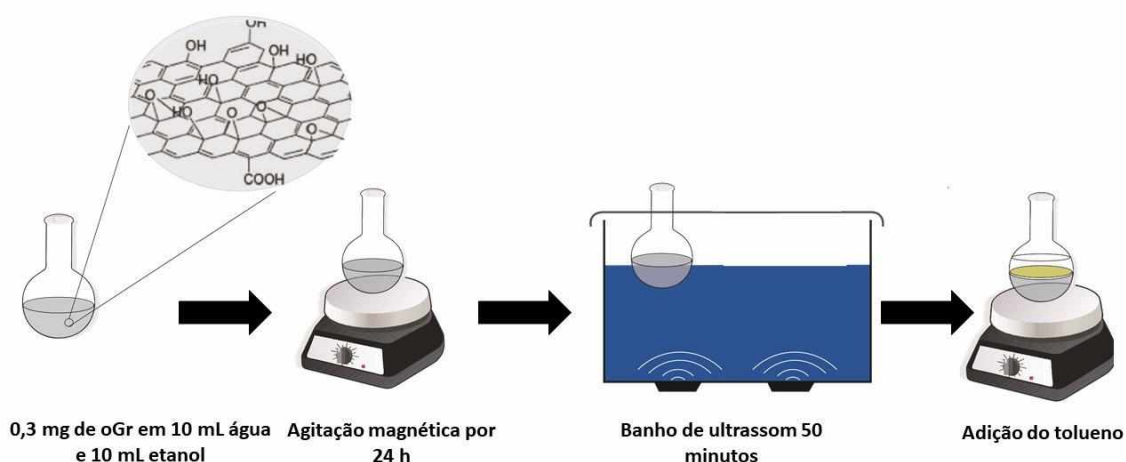
Os objetivos desse trabalho são a síntese, empregando o método interfacial, para a obtenção de filmes finos nanocompósitos do tipo óxido de grafeno/azul da Prússia, bem como a caracterização dos filmes obtidos usando diferentes técnicas, como difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e técnicas espectroscópicas como UV-Vis, infravermelho e Raman. Além disso aplicou-se o filme nanocompósito preparado em sensores para a detecção de glicerol.

3. METODOLOGIA

3.1- Síntese do filme de óxido de grafeno/azul da Prússia

A síntese dos filmes OG/AP foi realizada em duas etapas, pelo método Interfacial. Primeiramente o 0,3 mg de OG foram adicionadas em uma mistura contendo 10 mL de H₂O e 10 mL de etanol. Essa mistura foi submetido a agitação magnética por 24 h e dispersão em banho de ultrassom por 50 minutos. Ao término desse período, a dispersão de óxido de grafite foi colocada em um balão de fundo redondo com capacidade para 50 mL contendo a fase orgânica composta por 20 mL de tolueno. Esse sistema foi mantido sobre agitação magnética por 24 h, como mostrado na Figura 7.

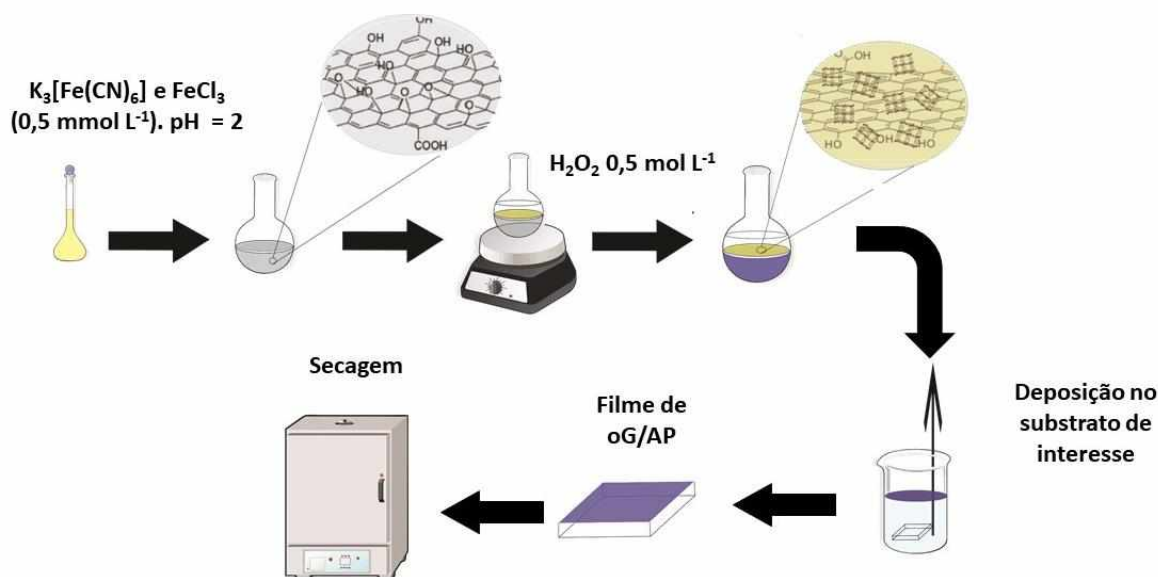
Figura 7: Esquema da dispersão do óxido de grafite e conversão para óxido de grafeno.



Posteriormente, após a formação de um filme interfacial de OG, a agitação magnética foi interrompida e a fase aquosa lavada sucessivamente com água destilada, e substituída por 20 mL de uma solução ácida ($\text{pH} = 2$) de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($0,5 \text{ mmol L}^{-1}$) e FeCl_3 ($0,5 \text{ mmol L}^{-1}$). O sistema foi submetido à agitação magnética por mais 1 h. Decorrido esse tempo foram adicionados $10 \text{ }\mu\text{L}$ de H_2O_2 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). O sistema permaneceu sob agitação durante 4 horas, com subsequente lavagem da fase aquosa.

Para a deposição do filme, o material formado no balão foi adicionado a um béquer contendo água destilada. O filme foi removido com o auxílio de uma haste metálica previamente fixada no substrato de interesse, onde houve a possibilidade de erguê-lo, recolhendo assim o filme. Posteriormente, o filme foi seco em temperatura ambiente por um período de 24 horas, secagem a vácuo por 4 horas e em estufa a 70°C durante 2 h para melhor fixação sobre o substrato. Essa segunda etapa está representada na Figura 8.

Figura 8: Esquema da síntese do composto GO/AP através do método interfacial.



3.2- Caracterizações

Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram coletados em um espectrofotômetro acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de $1 \mu\text{m}$. O laser utilizado foi o de Ar^+ (532 nm) com potência de incidência de 2 mW e utilizando um substrato de vidro.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de AP, OG e OG/AP, depositados sobre substrato de silício, foram obtidas em um equipamento Mira FEG-SEM (TESCAN) em 10 kV .

Difratometria de raios X

As medidas de difratometria foram obtidas em um difratômetro modelo Shimadzu XRD 6000, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA em um intervalo de 5 a 80 no modo 2θ com o passo de $0,02^\circ$ e com acumulação de 1 s/ponto . As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário (LMIQ – UFU) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Espectroscopia na região do Infravermelho

As medidas foram realizadas em um equipamento FT_IR Frontier Single Range - MIR da marca PerkinElmer usando o software PerkinElmer Spectrum 3.10, onde foram

realizadas 8 varreduras de 4000 a 600 cm^{-1} . As análises foram feitas no estado sólido, com a utilização do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. O equipamento utilizado pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Análise termogravimétrica

Para a realização das medidas foi utilizado um equipamento do modelo DTG-60H da empresa Shimadzu, com uma atmosfera de nitrogênio a uma taxa de fluxo de 0,833 $\text{mL} \cdot \text{s}^{-1}$ e taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. O equipamento está alocado no LMIQ-IQUFU.

Espectroscopia na região do UV-Vis

Para a realização das medidas de espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu UVPC 2501 no intervalo de 200 a 800 nm. Para realização das medidas as amostras de filmes de OG, OG/AP e AP foram depositadas em substrato de quartzo.

Voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em um potenciostato Autolab modelo PGSTAT12 conectado a um notebook controlado pelo programa NOVA versão 2.0. Como eletrodo de trabalho utilizando o filme de OG/AP, um eletrodo auxiliar de platina e como eletrodo de referência um eletrodo de Ag/AgCl 3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.⁶¹ O eletrólito de suporte foi uma solução de KCl 0,1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em pH = 4, utilizando diferentes velocidades de varredura 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Para realização das medidas voltamétricas as amostras foram depositadas sobre substratos de ITO com uma área de 1 cm^2 .

Deteção do glicerol para o filme OG/AP

Os testes de detecção foram realizados a partir da técnica de voltametria cíclica, que foram adquiridos em um potenciostato μstat 300 da Dropsens, utilizando o software Dropview. Como eletrodo de trabalho utilizou-se o filme de OG/AP depositadas sobre substratos de ITO com uma área de 1 cm^2 , um eletrodo auxiliar de platina, e como eletrodo de referência um eletrodo de Ag/AgCl 3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. O eletrólito de suporte foi uma solução

de KCl 0,1 mol L⁻¹ testada em diferentes valores de pH (4, 7 e 8) e em diferentes concentrações de glicerol 1, 2, 3, 4 e 5 mmol L⁻¹.

Para a realização das medidas de voltametria de onda quadrada os filmes de OG/AP foram depositadas sobre substratos de ITO com uma área de 1 cm². As medidas das de voltametria de onda quadrada fizeram uso de um potenciostato Autolab modelo 128N conectado a um notebook controlado pelo programa NOVA versão 2.1 utilizando o incremento de potencial de 1 mV, uma amplitude de 90 mV e a frequência de 20 Hz. O sistema foi constituído por um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo de referência Ag/AgCl 3 mol L⁻¹. O eletrólito de suporte foi uma solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ em um valor de pH = 7. As concentrações de glicerol foram de 60, 80, 100, 120 a 140 µmol L⁻¹

4. Resultados e discussão

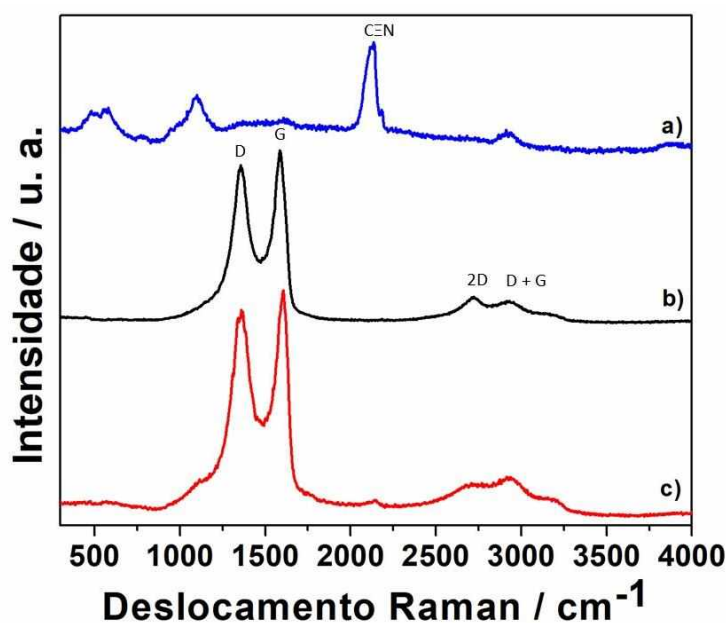
4.1 Espectroscopia Raman

A Figura 9 apresenta os espectros Raman referentes ao filme de óxido de grafeno, azul da Prússia e o nanocompósito OG/AP. No espectro obtido a partir do filme de OG observa-se a presença das bandas D, G e 2D, em 1345, 1600 cm⁻¹ e 2675 cm⁻¹, respectivamente. A banda D evidencia principalmente as imperfeições estruturais do OG, pois essa é uma banda proibida, que é proveniente de efeitos de bordas, impurezas, heteroátomos e carbonos com hibridização sp³, referente aos grupos funcionais presentes no GO. A banda G corresponde aos fônons ópticos E_{2g} no centro da zona de Brillouin, cujos átomos de carbono possuem hibridização sp². O grafeno possui seus orbitais s, p_x e p_y em hibridização sp², os quais formam ligações σ extremamente fortes no plano da folha de grafeno conferindo elevada dureza ao material. Já os orbitais p_z formam as ligações do tipo π, sendo que é esse tipo de ligação que confere as propriedades eletrônicas excepcionais desse material. A banda 2D está relacionada com o grau de organização estrutural, pois ela é um espalhamento Raman de segunda ordem associada a um sobretom da banda D, sendo relacionada com a organização do grafeno no plano bidimensional e a banda D + G a 2944 cm⁻¹ está relacionada com fônons defeituosos devido ao efeito de difração, sua presença indica o sucesso na esfoliação do óxido de grafite e obtenção do óxido de grafeno.⁶²

No espectro do azul da Prússia pode-se observar também a presença de bandas atribuídas ao azul da Prússia, presentes em 286 cm⁻¹ é relacionada a estiramentos Fe-C-N-Fe, a 530 cm⁻¹, relacionada ao estiramento Fe-CN e a 616 cm⁻¹ relacionado ao estiramento Fe-NC e também a

1022 cm^{-1} referentes a estiramentos Fe-C e em 1095 cm^{-1} está localizada uma banda pertencente ao grupo Si-O devido a presença do vidro, que foi utilizado como substrato para a análise e a banda em 2150 cm^{-1} ,^{63, 64} correspondente as vibrações das ligações $\text{C}\equiv\text{N}$. O espectro do nanocompósito OG/AP mostra, além das bandas D e G, a presença de bandas características do AP, indicando a formação do nanocompósito.

Figura 9: Espectros Raman para os filmes de azul da Prússia (a), OG (b) e do nanocompósito OG/AP (c).

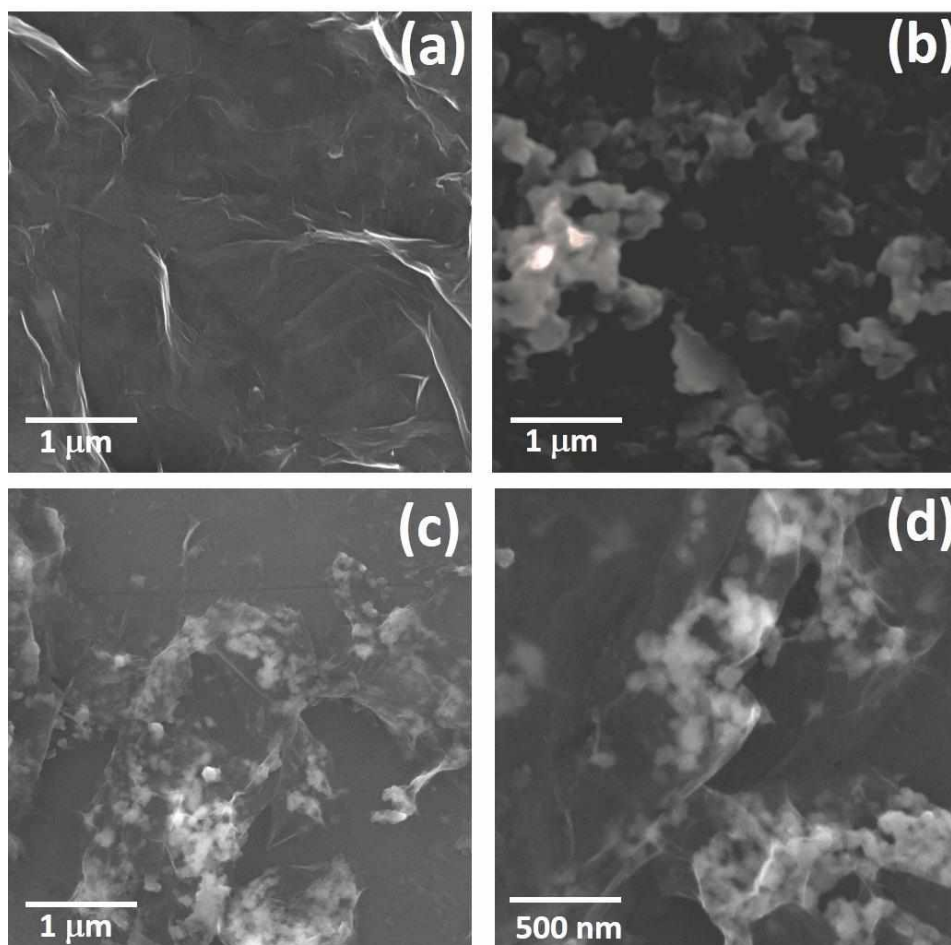


4.2 Microscopia eletrônica de varredura

Os filmes de OG, AP e OG/AP também foram analisados através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, com os resultados apresentados na Figura 10. As imagens referentes ao filme de OG (Figura 10-a) mostram o material rugoso e que cobre o substrato. Também observa-se que o filme obtido possui uma espessura bastante reduzida. A imagem da Figura. 10-b revela que as nanopartículas de AP estão distribuídas ao longo do substrato, com um diâmetro médio de 150 nm.

A Figura 10-c-d mostra as imagens obtidas para o filme nanocompósito OG/AP, onde nota-se a presença de um grande número de nanopartículas de AP distribuídas ao longo das folhas de OG, atestando a eficácia do método interfacial para preparação desse material.⁶⁵ Também observa-se uma diminuição no tamanho médio das nanopartículas presentes no nanocompósito. Essa diferença indica que as folhas de grafeno tornam o AP mais resistivo em relação à coalescência durante o processo de precipitação.

Figura 10. Imagens de MEV dos filmes de OG (a), azul da Prússia (b) e do nanocompósito OG/AP (c e d).

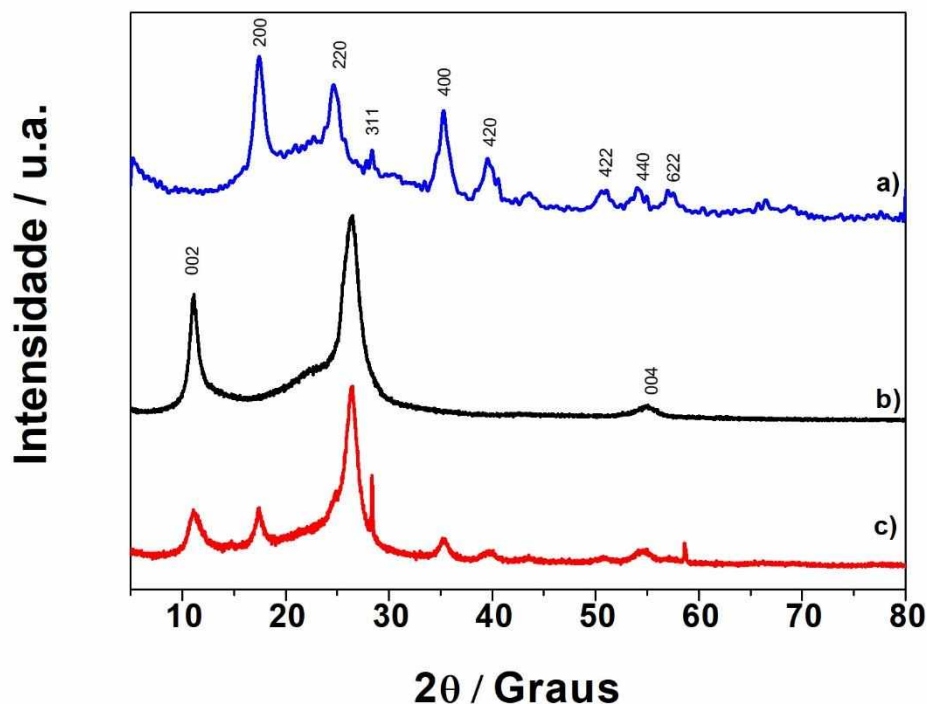


4.3 Difração de raios X

A Figura 11 mostra os padrões de difração para o AP, com picos intensos em $2\theta = 17.6^\circ$, 25.0° e 28.3° , além de outros picos de baixa intensidade a 335.5° , 43.5° , 39.8° , 50.9° , 53.8° e 57.3° , que são indexados com a fase cúbica de face centrada do azul da Prússia [JCPDS 52-1907]. Os picos em 28.3° e a 57.3° com os respectivos planos a (311) e (622) possuem um pico mais fino quando comparados aos demais, indicando uma orientação para o crescimento dos cristais de azul da Prússia na presença de materiais de carbono.^{66, 67} Também pode-se notar que o óxido de grafite apresentou picos em $2\theta = 12.0^\circ$, 26.5° e a 55.0° que são picos correspondente ao óxido de grafeno, ao óxido de grafeno reduzido possivelmente gerado pelo processo de secagem do material e a distância interplanar das folhas de grafite.^{68, 69} Para o nanocompósito figura 11-c apresentou os picos referentes ao compósito OG/AP, no qual possui todos os picos

referentes ao óxido de grafeno e azul da Prússia, e ocorre o desaparecimento o pico a $55,0^\circ$, indicando sucesso na dispersão do material de carbono.

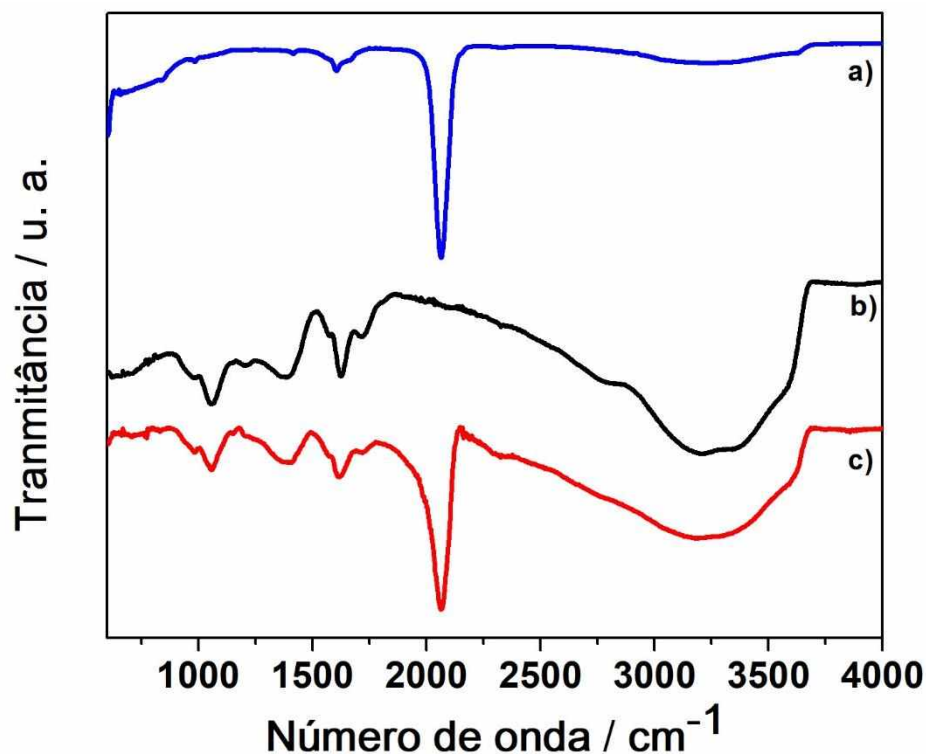
Figura 11: Difratomogramas obtidos para as amostras do, do azul da Prússia (a), do óxido de grafite (b) e nanocompósito OG/AP (c).



4.4 Espectroscopia infravermelho

Os resultados obtidos através da espectroscopia na região do infravermelho para o filme de hexacianoferratos de ferro (Figura 12-a) mostra como sinal principal uma banda intensa na região de 2060 cm^{-1} , a qual está relacionada ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$. O filme referente ao OG (Figura 12-b) mostram bandas características de ligações $\text{C}=\text{O}$ (1730 cm^{-1}), $\text{C}=\text{C}$ (1560 cm^{-1}), carboxilas $\text{C}-\text{O}$ (1400 cm^{-1}), epóxidos (1230 e 1060 cm^{-1}) e grupos hidroxilas (3370 cm^{-1}).⁷⁰ O espectro relacionado ao filme nanocompósito apresenta, todas as bandas já citadas referentes a estrutura do óxido de grafeno, menos as duas bandas (3370 e 1610 cm^{-1}), atribuídas ao estiramento $\text{O}-\text{H}$ e deformação angular das ligações $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ da água intersticial na estrutura zeolítica do azul da Prússia,⁷¹ e relacionadas com a presença de água intersticial dentro da estrutura do azul da Prússia. O espectro do filme OG/AP também mostra a banda atribuída ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$, confirmando a formação do material.

Figura 12: Espectros de infravermelho obtidos para as amostras do azul da Prússia (a), do óxido de grafeno (b) e nanocompósito OG/AP (c).



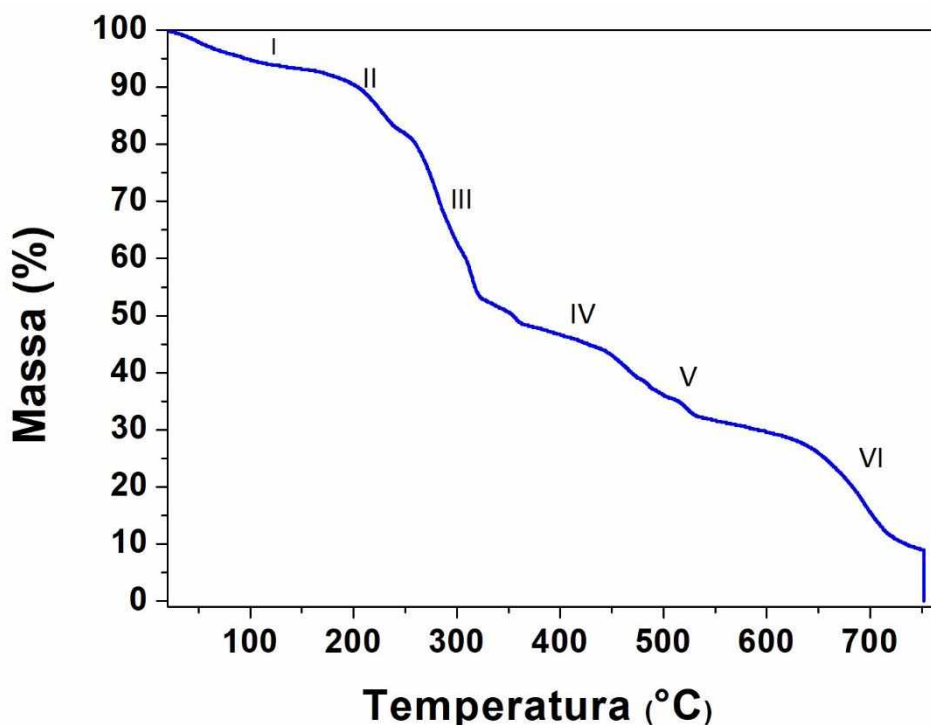
4.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica referente ao nanocompósito entre óxido de grafeno e azul da Prússia está apresentado na Figura 13. Através dessa técnica foi possível observar seis regiões de perda de massa. A região I, que está localizada entre 100 e 140 °C, ocorreu uma perda de 7% da massa inicial que é referente a saída da água intersticial no azul da Prússia. A região II ocorreu uma perda de massa de 13%, localizada entre 200 a 260 °C, por sua vez está relacionada com a saída dos grupos funcionais do óxido de grafeno. Esses resultados corroboram os dados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho.

A região III, ocorreu uma perda de massa de 38%, localizada a 265 a 320 °C é caracterizada pela remoção da água coordenada ao azul da Prússia;⁷² a região IV, localizada a 360 a 460 °C, ocorreu uma perda de massa de 8%, está relacionada a decomposição das camadas de grafeno e pela saída dos grupos funcionais referente as carboxilas.⁷³ A região V, localizada entre 450 a 540 °C é referente a uma perda de massa de 10%, que está relacionada a oxidação do carbono a CO₂ e a região VI, é referente a

uma perda de massa de 24% que está localizada em 650 a 750 °C, é caracterizada pela decomposição da azul da Prússia.^{74, 75}

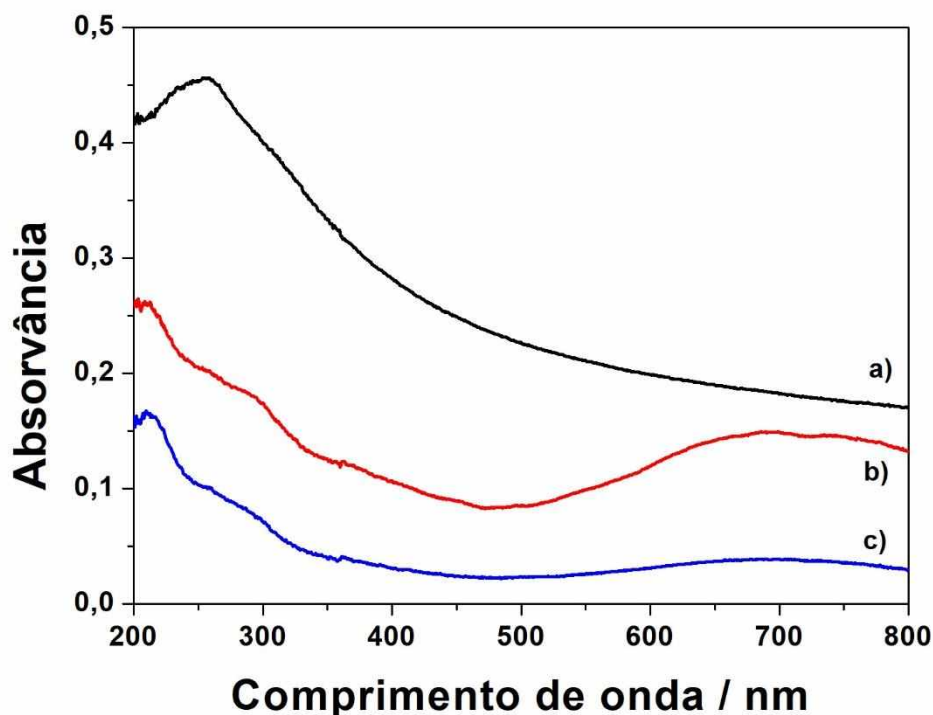
Figura 13: Curvas da análise termogravimétrica (TGA) do GO/AP



4.6 Espectroscopia UV-VIS

Os espectros UV-Vis dos filmes de OG, AP e OG/AP estão apresentados na Figura 14. O filme de OG mostra uma banda de absorção em 260 nm devido as transições $\pi-\pi^*$ da ligação C=C e uma banda em aproximadamente 302 nm devido as transições $n-\pi^*$ de ligações C=O⁷⁶. Para o azul da Prússia, nota-se bandas na região de 200-420 nm, correspondendo à transferência de carga metal-ligante do tipo ($^2T_{1g} \rightarrow ^2T_{2g}$). A cor intensa observada para AP está relacionada a transições de intervalência (metal-ligante-metal) entre o Fe^{2+} e o Fe^{3+} do tipo $\{Fe^{III}[(t_{2g})^3(e_g)^2[Fe^{II}(t_{2g})^6]]\} \rightarrow \{Fe^{III}[(t_{2g})^4(e_g)^2[Fe^{II}(t_{2g})^5]]\}$, centradas em 700 nm.⁷⁷ É interessante observar que no filme nanocompósito OG/AP as duas bandas características do azul da Prússia possuem uma intensidade maior quando comparadas ao filme de AP. Isso se deve ao fato do azul da Prússia formar um filme muito fino quando não possui a ajuda do material de carbono para estabilizar na interface⁷⁸. Esse resultado evidencia a importância do óxido de grafeno para a formação do filme nanocompósito, bem como para a obtenção de uma quantidade maior de AP no filme.

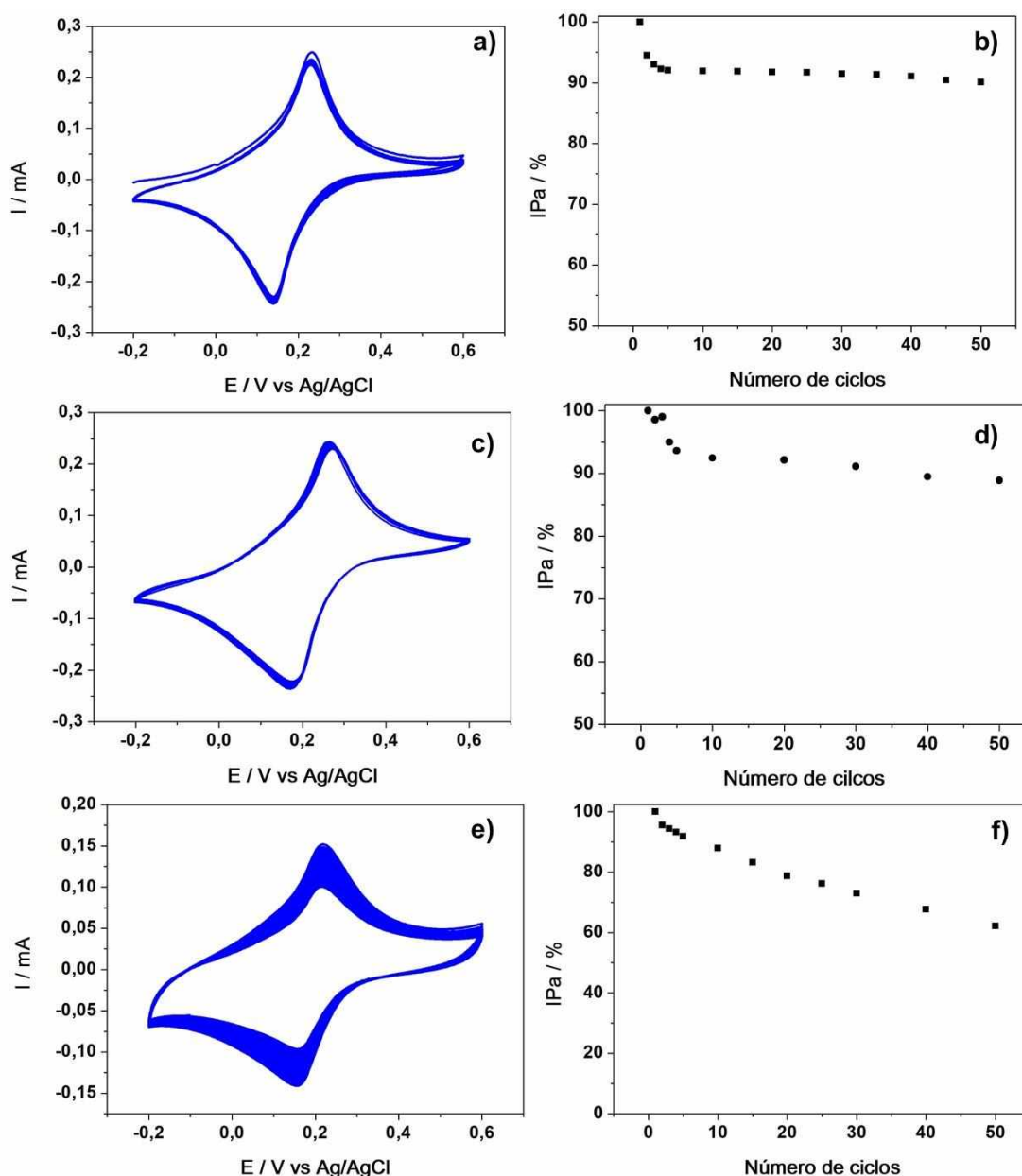
Figura 14: Espectros UV-VIS do óxido de grafeno (a), azul da Prússia (b) e do nanocompósito OG/AP (c).



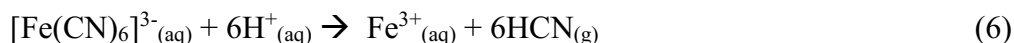
4.7 Voltametria cíclica

Inicialmente, a técnica de voltametria cíclica foi utilizada visando uma compreensão sobre a estabilidade eletroquímica do filme nanocompósito OG/A (Figura 15). Nesses testes realizou-se 50 ciclos em uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e em três valores de pH (4, 7 e 8). Pode-se observar que em pH igual a 4 (Figura 16-a-b) houve uma melhor estabilidade do filme, com uma perda de intensidade de corrente de apenas 8%. O filme também apresentou uma boa estabilidade em pH igual a 7 (Figura 16-c-d), perdendo apenas 12% da intensidade do pico anódico após 50 ciclos.

Figura 15: Voltametria cíclica em meio de KCl 0,1 mol L⁻¹ em diferentes valores de pH: (a) pH 4; (c) pH 7 e (e) pH 8 e relação do decréscimo na corrente de pico anódica x número de ciclos nos respectivos valores de pH: 4 (b), 7 (d) e 8 (f).



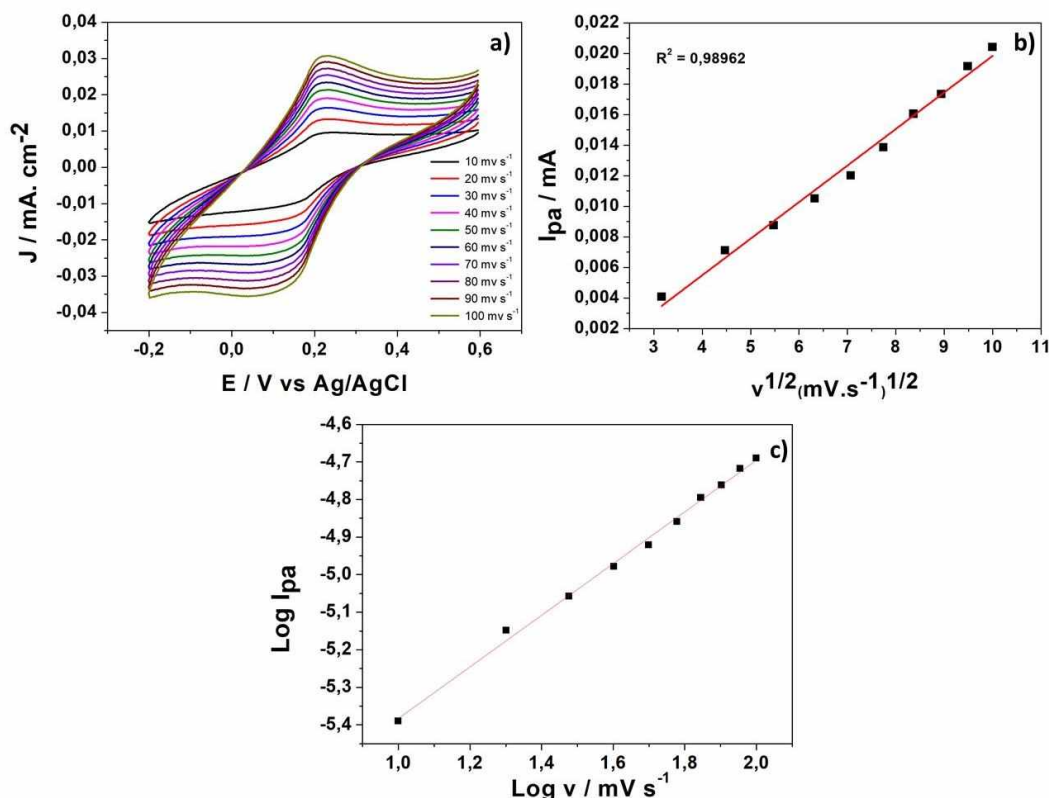
Como mencionado anteriormente, o AP apresenta baixa solubilidade ($K_{ps} = 10^{-40}$), porém meios fortemente ácidos ou básicos, como $\text{pH} < 3$ ou $\text{pH} > 7$, sua solubilidade aumenta consideravelmente assim pode ocorrer a perda de azul da Prússia em meios alcalinos que por sua vez pode explicar por que em valor de pH igual a 8 houve um decréscimo de 38% na intensidade do pico anódico (Figura 16e-f), como representado nas equações abaixo.⁷⁹



4.8 Comportamento do nanocompósito OG/AP em função da velocidade de varredura

A análise da intensidade da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o nanocompósito OG/AP está apresentada na Figura 16. Os resultados mostram que ocorre uma dependência linear de I_p com $v^{1/2}$, quanto maior é a velocidade de varredura maior é a intensidade dos picos.⁸⁰ Esse resultado sugere que o regime de transporte de massa é aparentemente controlado por um processo difusional, pois apresenta um valor de $R^2 = 0,9888$. Esse resultado também mostra que não há reações acontecendo na superfície do eletrodo, um comportamento típico de camada fina, e que pode aumentar o tempo de vida do eletrodo, possibilitando a utilização deste nanocompósito para diversas aplicações.⁸¹ Mas fez-se a análise do $\log I$ pelo $\log v$ (Figura 16-c) onde pode-se observar um valor de coeficiente angular de 0,687 que indica que o regime de transporte de massa é comandado por um processo misto.

Figura 16: Voltamogramas cíclicos em eletrólito de KCl 0,1 mol L⁻¹ em pH= 4 (a), relação $I_p \times v^{1/2}$ (b), e a relação entre $\log I_p \times v^{1/2}$ (c), para o nanocompósito OG/AP em diferentes velocidades de varredura (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mV s⁻¹).

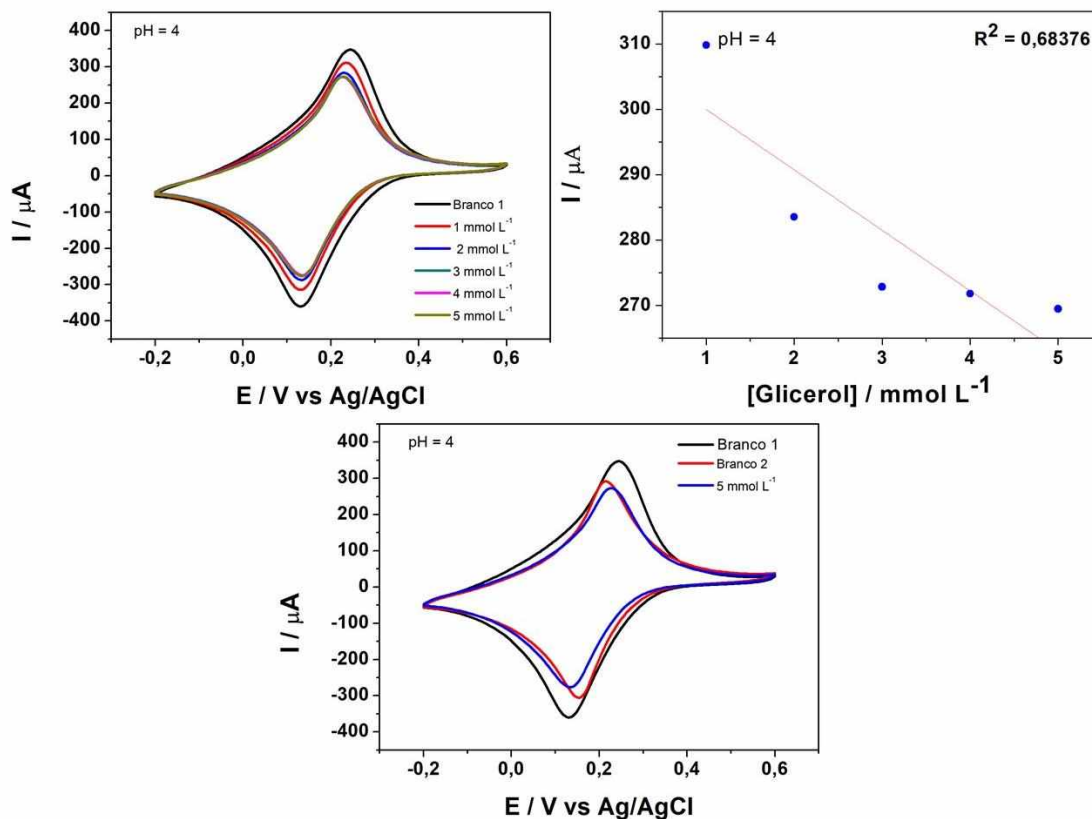


4.9 Detecção de glicerol

Na tentativa de aplicar o filme nanocompósito OG/AP como eletrodo para a oxidação do glicerol realizou um procedimento utilizando voltametria cíclica. No entanto observou-se uma inibição da corrente de pico após a adição de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de glicerol em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Esse comportamento foi observado nos três valores de pH estudados (4, 7 e 8). Dessa maneira, optou-se por utilizar como sinal analítico na detecção do glicerol o decaimento da intensidade de corrente.^{82, 83} Os resultados estão apresentados nas Figuras 17, 18 e 19.

Foram então realizados testes com 5 concentrações diferentes de glicerol: 1, 2, 3, 4 e 5 mmol L^{-1} , onde observou-se que quanto maior é a concentração adicionada do analito menor é a corrente obtida para todos os valores de pH do eletrodo para os 3 valores de pH estudados (pH 4, pH 7 e pH 8). Com os resultados obtidos foram montadas as respectivas curvas analíticas. A Figura 17-a mostra os dados obtidos para o valor de pH= 4, no qual não foi encontrada uma correlação linear (Figura 17-b) para as constantes adições de glicerol ($R^2 = 0,68376$), fato esse que pode ter origem em uma interação irreversível do substrato e analito.

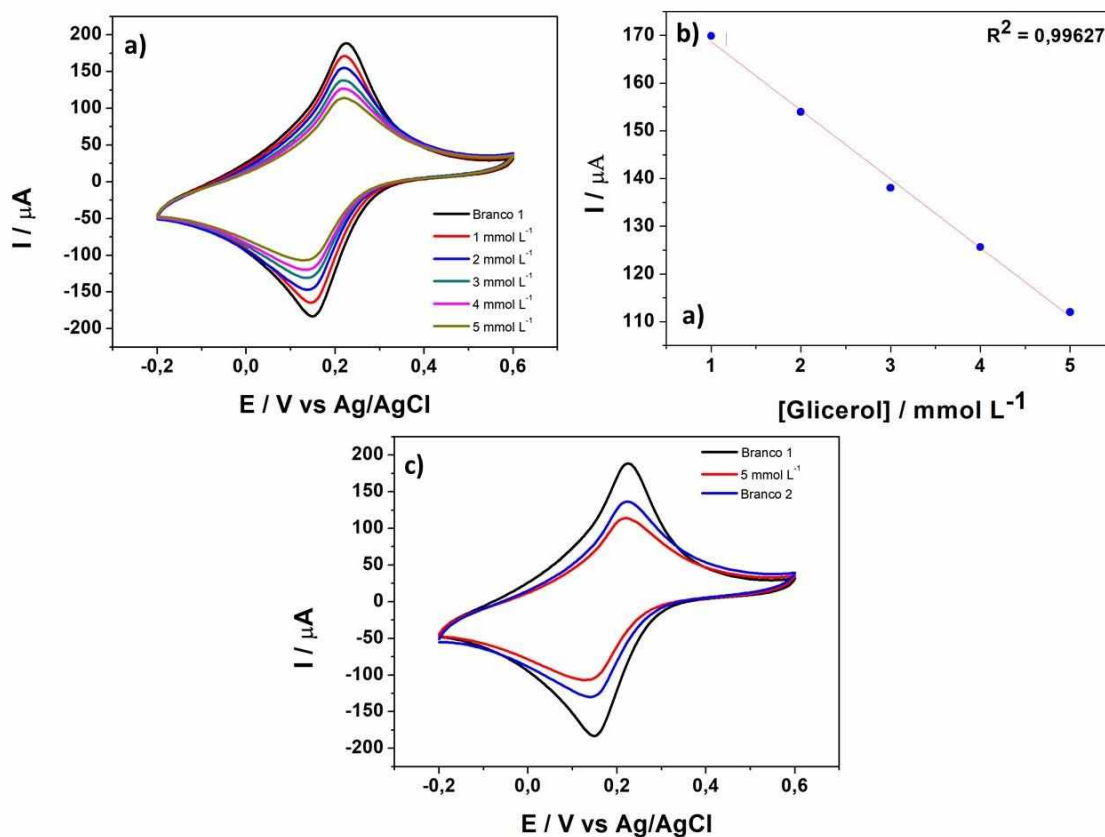
Figura 17. Gráficos referentes a detecção do glicerol em pH = 4: (a) adições sucessivas do analito, (b) respectiva curva analítica obtida e (c) teste de recuperação.



Também foi estudado se a corrente observada para o eletrodo poderia retornar ao seu valor original (branco 1) após a adição do glicerol, sendo que para o valor de pH= 4 o filme nanocompósito OG/AP obteve uma recuperação de 85,6% (branco 2), como mostrado na Figura 17-c.

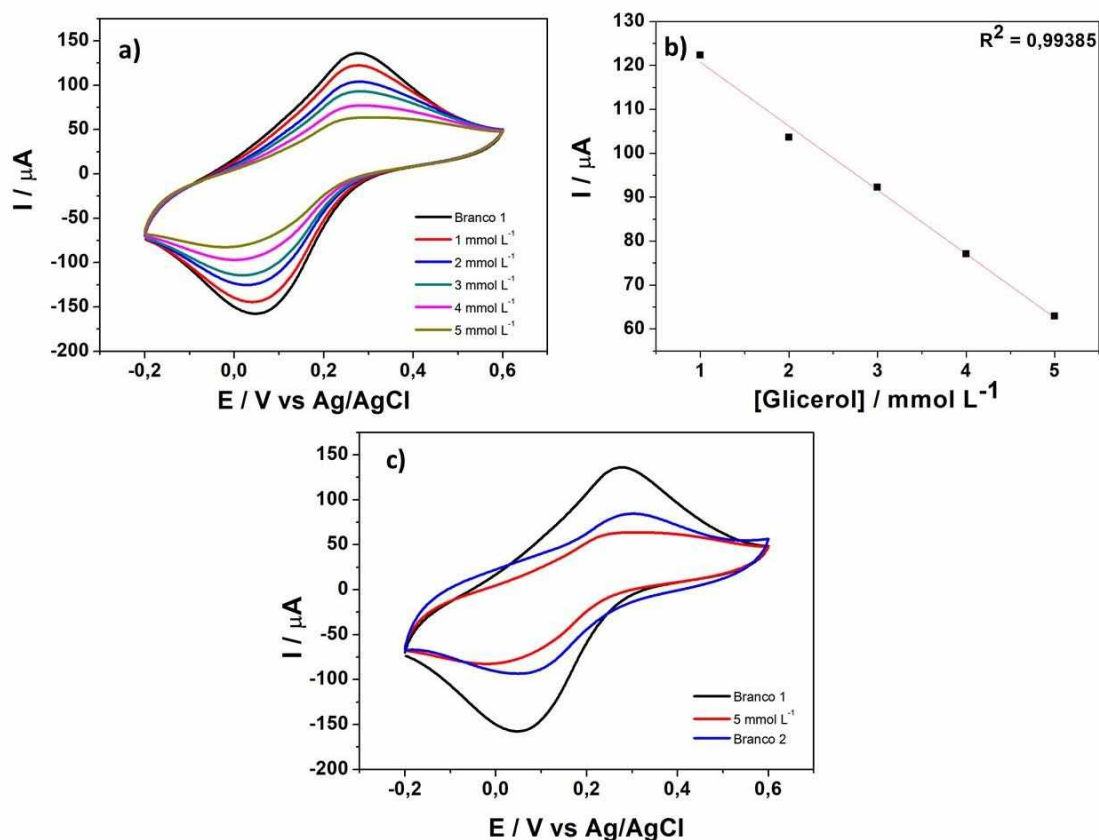
Os testes realizados em pH = 7 (Figura 18-a) mostraram uma excelente correlação linear dos valores obtidos na curva, com $R^2 = 0,99455$ (Figura 18-b). Em meio neutro alcançou-se uma recuperação da corrente inicial do eletrodo de 72,1% (Figura 18-c).

Figura 18: Gráficos referentes a detecção do glicerol em pH = 7: (a) adições sucessivas do analito, (b) respectiva curva analítica obtida e (c) teste de recuperação.



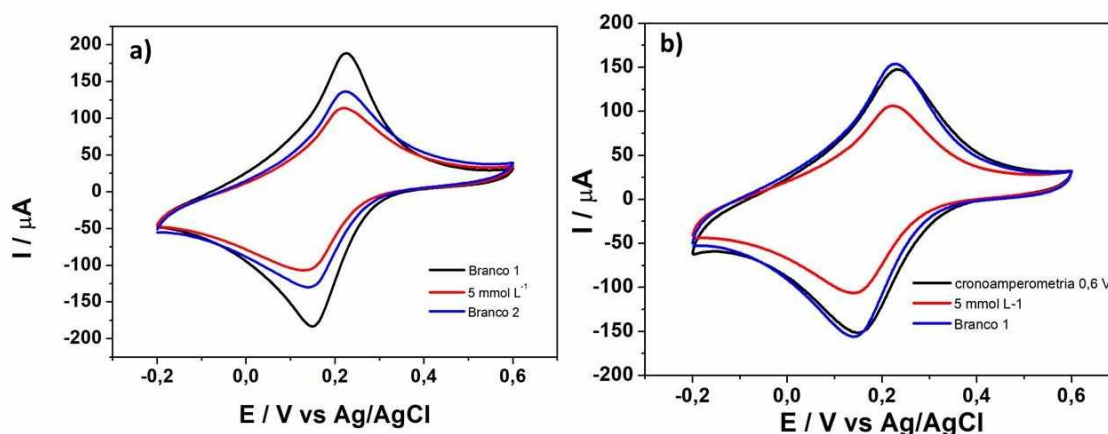
Em valor de pH = 8 (Figura 19-a) também foi possível a obtenção de uma boa correlação linear após as adições sucessivas de glicerol, com $R^2 = 0,99385$ (Figura 19-b). Porém, o processo de recuperação (Figura 19-c) da corrente original não foi tão efetivo (cerca de 60 %). Esse fato pode estar relacionado à baixa estabilidade do eletrodo nesse meio, como discutido anteriormente nos testes de estabilidade eletroquímica (Figura 15).

Figura 19: Gráficos referentes a detecção do glicerol em pH = 8: (a) adições sucessivas do analito, (b) respectiva curva analítica obtida e (c) teste de recuperação.



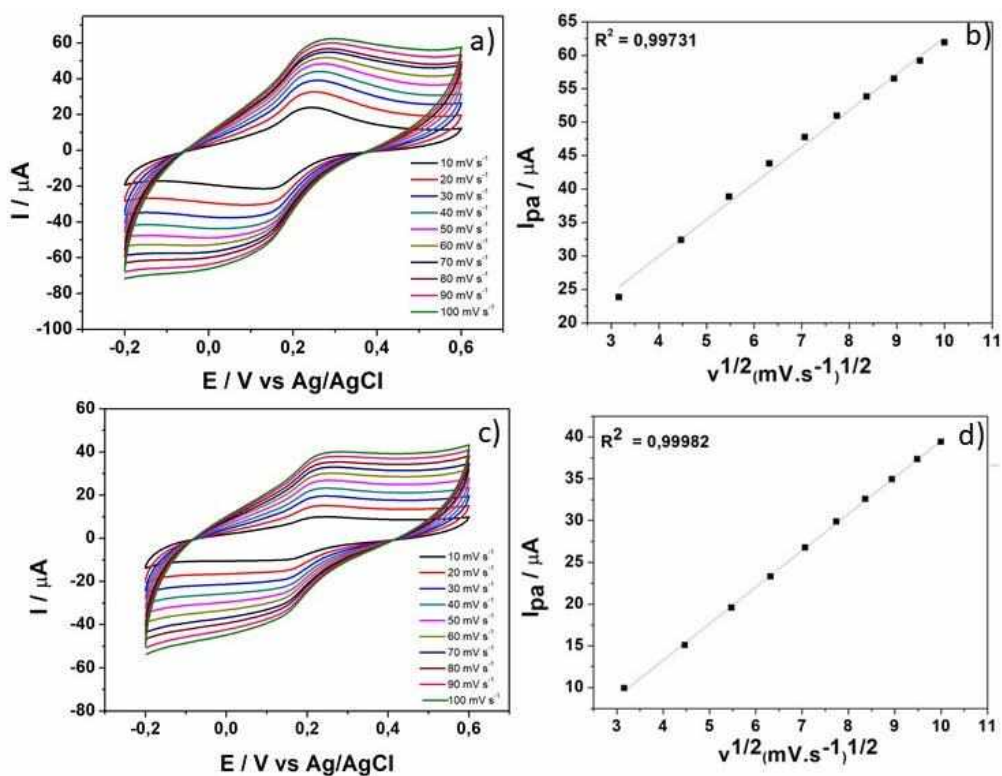
Depois das análises iniciais de detecção de glicerol utilizando o eletrodo composto OG/AP, verificou-se que o valor de pH = 7 apresentou os melhores resultados relacionados ao desempenho analítico, com um ótimo valor de correlação linear e um bom valor de reestabelecimento do material na superfície do eletrodo. Dessa maneira, esse meio foi escolhido para as medidas posteriores de detecção e os processos de otimização. O primeiro estudo realizado visou um aumento da recuperação da corrente do branco após a adições de glicerol, a qual apresentava um valor de 72,1%. Para esse objetivo, após as adições sucessivas de glicerol o eletrodo foi lavado e aplicou-se um potencial de 0,6 V por cerca de 2 minutos. A Figura 20-b mostra que após esse tratamento ocorreu uma significativa melhora na corrente recuperada, com um valor alcançado de 95,9%. Esse resultado pode estar relacionado com a conversão de todo material presente no meio em azul da Prússia novamente, já que nesse potencial ele se encontra totalmente estabilizado.

Figura 20: Perfis voltamétricos de recuperação após a lavagem (a) após a cronoamperometria com a aplicação de 0,6 V (b).



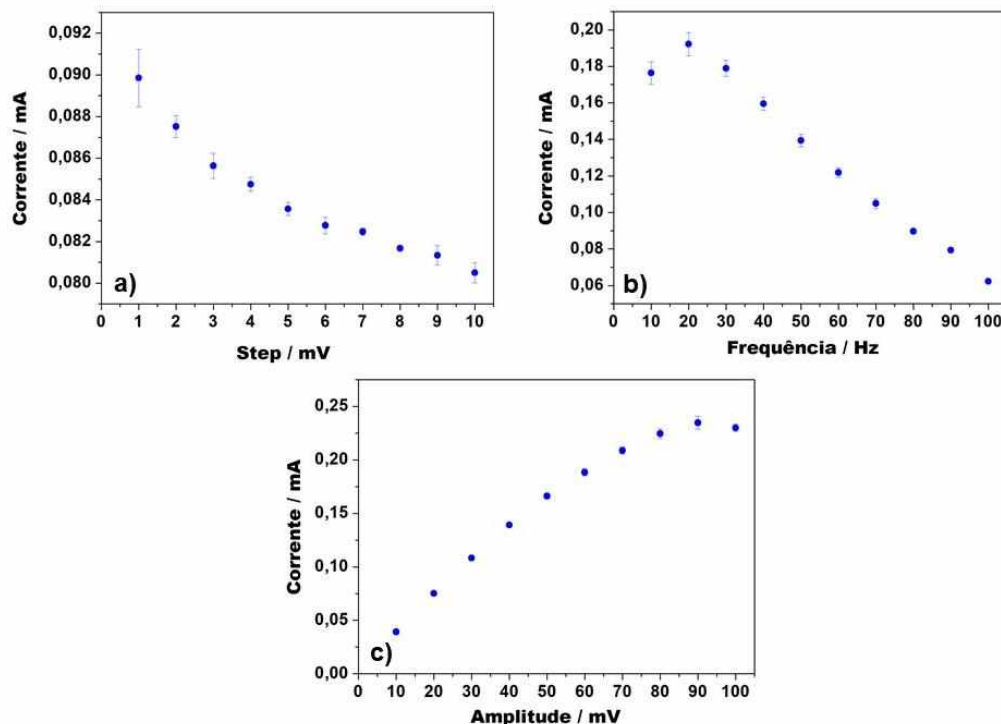
Visando entender melhor o transporte de massa do glicerol até o eletrodo modificado, foram realizados testes de velocidade de varredura nas concentrações de 1 e 5 mmol L⁻¹ de glicerol (Figura 21). Para ambas as concentrações foi possível observar que ocorre uma dependência linear de I_p com $v^{1/2}$, mostrando que o transporte de massa do glicerol até o eletrodo de OG/AP ocorre de maneira difusional em ambas as concentrações.

Figura 21: A) perfis voltamétricos em diferentes velocidades a 1 mmol L⁻¹ de glicerol B) curva I_p com $v^{1/2}$ em 1 mM de glicerol, C) perfis voltamétricos em diferentes velocidades a 5 mM de glicerol e D) curva I_p com $v^{1/2}$ a 5 mmol L⁻¹ de glicerol.



O próximo passo do trabalho objetivou-se a utilização de uma técnica eletroquímica mais sensível, em comparação com a voltametria cíclica. Para a detecção do glicerol. Nesse sentido, se escolheu a técnica de voltametria de onda quadrada. Essa técnica apresenta maior sensibilidade por que as correntes diretas e reversas são formadas para formar um único sinal resultante, isto faz com que quanto maior a reversibilidade do processo maior será a intensidade do sinal. Na Figura 22 estão representados os parâmetros de otimização para a realização dos testes de detecção do glicerol, onde definiu-se o step de 1 mV, uma amplitude de 90 mV e a frequência de 20 Hz, onde foram encontrados os melhores resultados em termos de corrente⁸⁴.

Figura 22: Gráficos referentes processo de otimização da voltametria de onda quadrada: a) amplitude; b) incremento de potencial c) frequência.



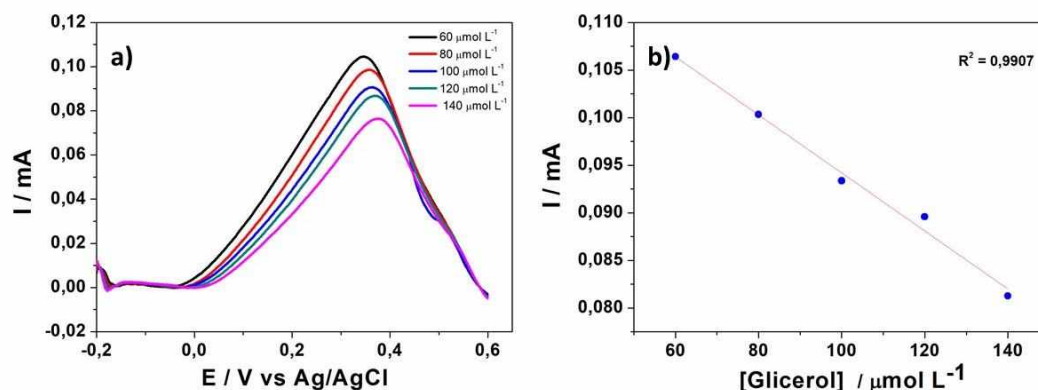
Para a obtenção da curva analítica utilizou-se cinco concentrações de glicerol: 60, 80, 100, 120 e 140 $\mu\text{mol L}^{-1}$, obtendo-se uma correlação linear de 0,9907, indicando que as correntes são diretamente proporcionais à concentração do analito no meio. A sensibilidade obtida foi de 0,3051 $\text{A L}^{-1} \text{mol}^{-1}$. Também calculou-se os limites de detecção e quantificação pelas fórmulas matemáticas representadas abaixo.

$$LD = \frac{(3,3 \times S)}{A} \quad (7)$$

$$LQ = \frac{(10 \times S)}{A} \quad (8)$$

No qual S é o desvio padrão do branco em amperes e A é o coeficiente angular da reta. Para o filme nanocompósito OG/AP obteve-se um $LD = 19 \mu\text{mol L}^{-1}$ e um limite de quantificação de $60 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Figura 23: (a) Voltamogramas de onda quadrada para as concentrações de 60 a 140 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (b) Curva analítica obtida através dos dados obtidos em (a).



5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos a partir das diferentes caracterizações mostram que método interfacial é um sistema eficiente para a preparação de nanocompósitos entre OG e AP, com a obtenção de filmes finos e homogêneos. Essa metodologia é simples e não exige gastos elevados e nem um aparato experimental complexo. As técnicas usadas confirmaram a formação do material, indicando uma forte interação entre os componentes e apresentando propriedades únicas, como diminuição do tamanho e da aglomeração das nanopartículas de AP quando na presença de OG. Também se observou que a presença do material carbonáceo leva a formação de uma quantidade maior de AP na interface água/tolueno. O eletrodo preparado apresentou uma ótima estabilidade eletroquímica frente a aplicação de 50 ciclos voltamétricos, mantendo aproximadamente 90% da corrente inicial em valores de pH = 4 e 7. O filme nanocompósito OG/AP também apresentou resultados promissores na aplicação como sensor não-enzimático de glicerol, com uma baixa contaminação do eletrodo, tendo em vista uma recuperação de 95,7% da corrente original após o processo de detecção e obtenção de parâmetros analíticos promissores para a detecção do glicerol.

6. REFERENCIAS BIBIOGRÁFICAS

- ¹ MCCREERY, R. L. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 7, p. 2646-2687, 2008.

- ² ZHU, Y. et al. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. **Advanced materials**, v. 22, n. 35, p. 3906-3924, 2010.
- ³ SHAO, Y. et al. Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review. **Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis**, v. 22, n. 10, p. 1027-1036, 2010.
- ⁴ TANG, L. et al. Preparation, Structure, and Electrochemical Properties of Reduced Graphene Sheet Films. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 17, p. 2782-2789, 2009.
- ⁵ MARTÍN, A.; ESCARPA, A. Graphene: The cutting-edge interaction between chemistry and electrochemistry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 56, p. 13-26, 2014.
- ⁶ SHEN, J. et al. Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 15, p. 3514-3520, 2009.
- ⁷ SINGH, V. et al. Graphene based materials: Past, present and future. **Progress in Materials Science**, v. 56, n. 8, p. 1178-1271, 2011.
- ⁸ KAMAT, P. V. Graphene — A Physical Chemistry Perspective. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 2, p. 587-588, 2010.
- ⁹ SEGER, B.; KAMAT, P. V. Role of 2-D Carbon Support in PEM Fuel Cells. Electrocatalytic Properties of Graphene-Pt Composites. **Meeting Abstracts**, v. MA2009-01, n. 38, p. 1324, 2009.
- ¹⁰ YANG, J.; GUNASEKARAN, S. Electrochemically reduced graphene oxide sheets for use in high performance supercapacitors. **Carbon**, v. 51, p. 36-44, 2013.
- ¹¹ DEY, R. S.; RAJ, C. R. Development of an Amperometric Cholesterol Biosensor Based on Graphene-Pt Nanoparticle Hybrid Material. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 49, p. 21427-21433, 2010.
- ¹² SINGH, A. K.; RIBAS, M. A.; YAKOBSON, B. I. H-Spillover through the Catalyst Saturation: An Ab Initio Thermodynamics Study. **ACS Nano**, v. 3, n. 7, p. 1657-1662, 2009.
- ¹³ NANDI, A. et al. Optical and electrical effects of thin reduced graphene oxide layers on textured wafer-based c-Si solar cells for enhanced performance. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 8, p. 1920-1934, 2017.

- ¹⁴ SMITH, A. T. et al. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 31-47, 2019.
- ¹⁵ NASROLLAHZADEH, M. et al. Synthesis, characterization, structural, optical properties and catalytic activity of reduced graphene oxide/copper nanocomposites. **RSC Advances**, v. 5, n. 14, p. 10782-10789, 2015.
- ¹⁶ WARE, M. Prussian Blue: Artists' Pigment and Chemists' Sponge. **Journal of Chemical Education**, v. 85, n. 5, p. 612, 2008.
- ¹⁷ NEFF, V. D. Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 125, n. 6, p. 886-887, 1978.
- ¹⁸ DEEPA, M. et al. Electrochromic performance of a poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Prussian blue device encompassing a free standing proton electrolyte film. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 24, p. 7266-7275, 2008.
- ¹⁹ ISFAHANI, V. B. et al. The physical and electrochromic properties of Prussian Blue thin films electrodeposited on ITO electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 304, p. 282-291, 2019.
- ²⁰ LONG, J. et al. Prussian blue type nanoparticles for biomedical applications. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 44, p. 17581-17587, 2016.
- ²¹ XIE, X. et al. Use of low cost and easily regenerated Prussian Blue cathodes for efficient electrical energy recovery in a microbial battery. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 2, p. 546-551, 2015.
- ²² EFTEKHARI, A. Potassium secondary cell based on Prussian blue cathode. **Journal of Power Sources**, v. 126, n. 1, p. 221-228, 2004.
- ²³ ALLER PELLITERO, M.; DEL CAMPO, F. J. Electrochromic sensors: Innovative devices enabled by spectroelectrochemical methods. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 15, p. 66-72, 2019.
- ²⁴ LETE, C. et al. Sinusoidal voltage electrodeposition of PEDOT-Prussian blue nanoparticles composite and its application to amperometric sensing of H₂O₂ in human blood. **Materials Science and Engineering: C**, v. 102, p. 661-669, 2019.
- ²⁵ KALTENBRUNNER, M. et al. An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics. **Nature**, v. 499, p. 458, 2013.
- ²⁶ ALLER-PELLITERO, M. et al. Electrochromic biosensors based on screen-printed Prussian Blue electrodes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 290, p. 591-597, 2019.

- ²⁷ WANG, J. et al. A bi-functional device for self-powered electrochromic window and self-rechargeable transparent battery applications. **Nature Communications**, v. 5, p. 4921, 2014.
- ²⁸ BUSER, H. J. et al. The crystal structure of Prussian Blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. **Inorganic Chemistry**, v. 16, n. 11, p. 2704-2710, 1977.
- ²⁹ HOFFMAN, H. A. et al. Prussian blue nanoparticles for laser-induced photothermal therapy of tumors. **RSC Advances**, v. 4, n. 56, p. 29729-29734, 2014.
- ³⁰ KONG, B. et al. New faces of porous Prussian blue: interfacial assembly of integrated hetero-structures for sensing applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 22, p. 7997-8018, 2015.
- ³¹ YAGI, S. et al. EQCM analysis of redox behavior of Prussian blue in a lithium battery electrolyte. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 21, p. 8041-8047, 2014.
- ³² FORNASIERI, G.; BLEUZEN, A. Controlled Synthesis of Photomagnetic Nanoparticles of a Prussian Blue Analogue in a Silica Xerogel. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 40, p. 7750-7752, 2008.
- ³³ JIANG, Y. et al. Functionalization of graphene with electrodeposited Prussian blue towards amperometric sensing application. **Talanta**, v. 85, n. 1, p. 76-81, 2011.
- ³⁴ VERDAGUER, M.; GIROLAMI, G. S. Magnetic Prussian Blue Analogs. In: (Ed.). **Magnetism: Molecules to Materials V**: Wiley, 2005. p.283-346. ISBN 9783527604388.
- ³⁵ ITAYA, K.; UCHIDA, I. Nature of intervalence charge-transfer bands in Prussian blues. **Inorganic Chemistry**, v. 25, n. 3, p. 389-392, 1986.
- ³⁶ WARD, M. D. Metal-metal interactions in binuclear complexes exhibiting mixed valency; molecular wires and switches. **Chemical Society Reviews**, v. 24, n. 2, p. 121-134, 1995.
- ³⁷ CRUTCHLEY, R. J. Intervalence Charge Transfer and Electron Exchange Studies of Dinuclear Ruthenium Complexes. In: Sykes, A. G. (Ed.). **Advances in Inorganic Chemistry**: Academic Press, v.41, 1994. p.273-325. ISBN 0898-8838.
- ³⁸ DAS, A.; BAJAJ, H. C. Mixed valence complexes incorporating Ru^{III} and Fe^{II} : synthesis, characterization, kinetics and physico-chemical studies. **Polyhedron**, v. 16, n. 7, p. 1023-1030, 1997.
- ³⁹ ROBIN, M. B.; DAY, P. Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification. In: Emeléus, H. J. & Sharpe, A. G. (Ed.). **Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry**: Academic Press, v.10, 1968. p.247-422. ISBN 0065-2792.

- ⁴⁰ CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities **Materials Research**, v. 12, p. 1-39, 2009.
- ⁴¹ NOGUEIRA, T. et al. Study of thermal and mechanical properties of PMMA/LDHs nanocomposites obtained by in situ bulk polymerization. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 8, p. 1025-1030, 2011.
- ⁴² HAO, J. et al. Surfactant-assisted fabrication of 3D Prussian blue-reduced graphene oxide hydrogel as a self-propelling motor for water treatment. **Nanoscale**, v. 7, n. 23, p. 10498-10503, 2015.
- ⁴³ ZHANG, L. et al. Biosensor based on Prussian blue nanocubes/reduced graphene oxide nanocomposite for detection of organophosphorus pesticides. **Nanoscale**, v. 4, n. 15, p. 4674-4679, 2012.
- ⁴⁴ ZHU, N. et al. Graphene Paper Doped with Chemically Compatible Prussian Blue Nanoparticles as Nanohybrid Electrocatalyst. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 42, p. 5297-5306, 2013.
- ⁴⁵ LAKSHMI, S.; RENGANATHAN, R.; FUJITA, S. Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 88, n. 2, p. 163-167, 1995.
- ⁴⁶ ROBERT, D. et al. Photocatalytic detoxification with TiO₂ supported on glass-fibre by using artificial and natural light. **Catalysis Today**, v. 54, n. 2, p. 291-296, 1999.
- ⁴⁷ SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 389, n. 1, p. 1-8, 2010.
- ⁴⁸ ROCHA, D. P. et al. Carbon nanotube/reduced graphene oxide thin-film nanocomposite formed at liquid-liquid interface: Characterization and potential electroanalytical applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 269, p. 293-303, 2018.
- ⁴⁹ SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 18, p. 5222-5234, 2010.
- ⁵⁰ PRINCE, L. M. A theory of aqueous emulsions I. Negative interfacial tension at the oil/water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 23, n. 2, p. 165-173, 1967.

- ⁵¹ GAN, S. et al. Spontaneous and Fast Growth of Large-Area Graphene Nanofilms Facilitated by Oil/Water Interfaces. **Advanced materials**, v. 24, n. 29, p. 3958-3964, 2012.
- ⁵² BINKS, B. P.; HOROZOV, T. S. **Colloidal Particles at Liquid Interfaces**. 1nd. United States of America: Cambridge University Press, 2006. 3154-3159 ISBN 9780521848466.
- ⁵³ TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S.; HEZAVEH, H. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 28-59, 2014.
- ⁵⁴ ÁLVAREZ-GONZÁLEZ, M. I. et al. Electrocatalytic Detection of NADH and Glycerol by NAD⁺-Modified Carbon Electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 3, p. 520-527, 2000.
- ⁵⁵ AMÁRITA VEGA, F. et al. On-line monitoring of galactoside conjugates and glycerol by flow injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 373, n. 1, p. 57-62, 1998.
- ⁵⁶ KATRLÍK, J. et al. Amperometric biosensors based on two different enzyme systems and their use for glycerol determination in samples from biotechnological fermentation process. **Analytica Chimica Acta**, v. 566, n. 1, p. 11-18, 2006.
- ⁵⁷ MINAKSHI; PUNDIR, C. S. Construction of an amperometric enzymic sensor for triglyceride determination. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 133, n. 1, p. 251-255, 2008.
- ⁵⁸ SEOW, C. C.; CHEAH, P. B. Reactivity of sorbic acid and glycerol in non-enzymatic browning in liquid intermediate moisture model systems. **Food Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 71-80, 1985.
- ⁵⁹ ARÉVALO, F. J. et al. Development of an electrochemical sensor for the determination of glycerol based on glassy carbon electrodes modified with a copper oxide nanoparticles/multiwalled carbon nanotubes/pectin composite. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 244, p. 949-957, 2017.
- ⁶⁰ MONOŠÍK, R. et al. Monitoring of monosaccharides, oligosaccharides, ethanol and glycerol during wort fermentation by biosensors, HPLC and spectrophotometry. **Food Chemistry**, v. 138, n. 1, p. 220-226, 2013.
- ⁶¹ PEDROTTI, J. J.; ANGNES, L.; GUTZ, I. G. R. Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions. **Electroanalysis**, v. 8, n. 7, p. 673-675, 1996.
- ⁶² FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 8, p. 235, 2013.

- ⁶³ MAŽEIKIENĖ, R.; NIAURA, G.; MALINAUSKAS, A. Electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide at Prussian blue modified electrode: An in situ Raman spectroelectrochemical study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 660, n. 1, p. 140-146, 2011.
- ⁶⁴ BARSAN, M. M. et al. High-pressure studies of the micro-Raman spectra of iron cyanide complexes: Prussian blue ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), potassium ferricyanide ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), and sodium nitroprusside ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, n. 9, p. 1820-1824, 2011.
- ⁶⁵ TRINDADE SOARES, P. H.; NOSSOL, E. Self-Recharging Reduced Graphene Oxide-Prussian Blue Electrodes for Transparent Batteries. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 4, p. 2241-2249, 2019.
- ⁶⁶ CHEN, R. et al. One-pot green synthesis of Prussian blue nanocubes decorated reduced graphene oxide using mushroom extract for efficient 4-nitrophenol reduction. **Analytica Chimica Acta**, v. 853, p. 579-587, 2015.
- ⁶⁷ ZHENG, X.-J. et al. Growth of Prussian Blue Microcubes under a Hydrothermal Condition: Possible Nonclassical Crystallization by a Mesoscale Self-Assembly. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 12, p. 4499-4502, 2007.
- ⁶⁸ ARZA, C. R.; JANNASCH, P.; MAURER, F. H. J. Network formation of graphene oxide in poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 59, p. 262-269, 2014.
- ⁶⁹ MENG, L.-Y.; PARK, S.-J. Influence of pH condition on colloidal suspension of exfoliated graphene oxide by electrostatic repulsion. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 186, p. 99-103, 2012.
- ⁷⁰ CHEN, W.; YAN, L.; BANGAL, P. R. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. **Carbon**, v. 48, n. 4, p. 1146-1152, 2010.
- ⁷¹ ZHAO, G. et al. Synthesis and Characterization of Prussian Blue Modified Magnetite Nanoparticles and Its Application to the Electrocatalytic Reduction of H_2O_2 . **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 12, p. 3154-3159, 2005.
- ⁷² ALLEN, J. F.; BONNETTE, A. K. Thermal decomposition of Prussian blue: Isotopic labeling with Mössbauer-inactive Fe-56 . **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 36, n. 5, p. 1011-1016, 1974.
- ⁷³ FAN, Z. et al. An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder. **Carbon**, v. 48, n. 5, p. 1686-1689, 2010.

- ⁷⁴ YANG, H.-M. et al. Prussian blue-functionalized magnetic nanoclusters for the removal of radioactive cesium from water. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 657, p. 387-393, 2016.
- ⁷⁵ PRABAKAR, S. J. R.; JEONG, J.; PYO, M. Highly crystalline Prussian blue/graphene composites for high-rate performance cathodes in Na-ion batteries. **RSC Advances**, v. 5, n. 47, p. 37545-37552, 2015.
- ⁷⁶ HALDER, A.; ZHANG, M.; CHI, Q. Electroactive and biocompatible functionalization of graphene for the development of biosensing platforms. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 87, p. 764-771, 2017.
- ⁷⁷ NOSSOL, E.; ZARBIN, A. J. G. Electrochromic properties of carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposite films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 109, p. 40-46, 2013.
- ⁷⁸ GAN, S. et al. Spontaneous and Fast Growth of Large-Area Graphene Nanofilms Facilitated by Oil/Water Interfaces. v. 24, n. 29, p. 3958-3964, 2012.
- ⁷⁹ ZHANG, D. et al. Potentiodynamic deposition of Prussian blue from a solution containing single component of ferricyanide and its mechanism investigation. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 7, n. 9, p. 561-566, 2003.
- ⁸⁰ ZAKHARCHUK, N. F. et al. A comparative study of Prussian-Blue-modified graphite paste electrodes and solid graphite electrodes with mechanically immobilized Prussian Blue. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 398, n. 1, p. 23-35, 1995.
- ⁸¹ DOSTAL, A. et al. Electrochemical Study of Microcrystalline Solid Prussian Blue Particles Mechanically Attached to Graphite and Gold Electrodes: Electrochemically Induced Lattice Reconstruction. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 7, p. 2096-2103, 1995.
- ⁸² GEORGIOU, D. et al. Use of a microbial sensor: inhibition effect of azo-reactive dyes on activated sludge. v. 25, n. 2, p. 79-83, 2002.
- ⁸³ LEE, S.-Y.; MACKINNON, R. A membrane-access mechanism of ion channel inhibition by voltage sensor toxins from spider venom. **Nature**, v. 430, n. 6996, p. 232-235, 2004.
- ⁸⁴ LOVRIĆ, M.; BRANICA, M. Square-wave voltammetric peak current enhancements by adsorption and reversibility of the redox reaction. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 226, n. 1, p. 239-251, 1987.

